

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М.И. КУЗЬМЕНКОВ, Т.С. КУНИЦКАЯ

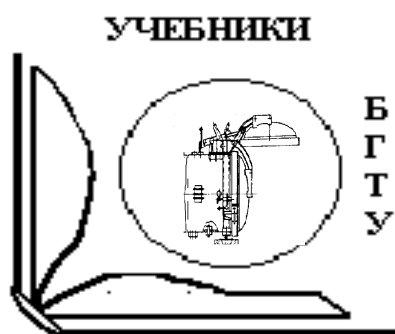
ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

*допущено Министерством образования Республики Беларусь в качестве
учебного пособия для студентов по специальности «Химическая
технология неорганических веществ, материалов и изделий» высших
учебных заведений*

*Минск
2003*

**М. И. КУЗЬМЕНКОВ
Т. С. КУНИЦКАЯ**

**ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА
И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**



ВВЕДЕНИЕ

Промышленность строительных материалов является, важной составной частью строительного комплекса страны. В свою очередь, производство вяжущих веществ (цемента, извести, гипса) и изделий строительного назначения на их основе, таких, как сборный железобетон, силикатный кирпич, газосиликатные блоки, асбестоцементные изделия, гипсокартонные листы, занимает главенствующее место среди большого многообразия применяемых в настоящее время строительных материалов.

В Республике Беларусь созданы большие мощности по производству портландцемента и его разновидностей (свыше 3 млн. тонн в год), строительной извести (около 1 млн. тонн в год), мелких стеновых блоков из газосиликатного бетона (примерно 1 млн. м³ в год). Продукция ОАО «Красносельскстройматериалы», АП «Гродненский КСМ», АП «Минский КСИ», ОАО «Забудова» и некоторых других производителей отличается высоким качеством и заслуженно пользуется популярностью не только в Беларуси, но и во многих зарубежных странах.

Производство строительных материалов весьма динамично совершенствуется и развивается, поскольку строительная индустрия постоянно выдвигает все более высокие требования к их качеству. Это накладывает высокие требования на уровень знаний химика-технолога, занимающегося разработкой технологий производства вяжущих веществ, поскольку комплекс эксплуатационных свойств строительных материалов служит своеобразной «обратной связью» в строительном материаловедении.

Настоящее учебное пособие является второй частью лекционного курса по химической технологии вяжущих веществ и строительных материалов на их основе. Поскольку по первой части – «Химической технологии вяжущих веществ» имеется достаточное количество учебной и научно-технической литературы, то в данном учебном пособии дается лишь краткая характеристика базовых вяжущих веществ: строительного гипса, воздушной извести и портландцемента.

Основной упор сделан на характеристику специальных видов вяжущих, которые получают на основе простых по своему вещественному составу веществ. Этому посвящены подразделы 1.4–1.7.

Как известно, качество вяжущих веществ оценивается косвенным методом, т. е. по прочности изделий, получаемых путем их затворения и последующего твердения. Поэтому описанию технологий производства строительных материалов на основе вяжущих веществ предшествует изложение основ химии гидратации, гидролиза и твердения как простых по составу, так и сложных вяжущих систем.

Знание этих процессов, безусловно, будет востребованным при проектировании составов композиционных материалов, начиная от бетонных изделий и кончая композитами на основе специальных вяжущих, предназначенных для самых разнообразных технических целей.

При написании учебного пособия авторы ставили своей целью, с одной стороны, раскрыть перед будущими специалистами в области строительного материаловедения всю сложность и многообразие проблем, которые приходится решать при создании прогрессивных технологий производства строительных материалов, удовлетворяющих высоким санитарно-гигиеническим, строительнотехническим и архитектурным требованиям. С другой стороны, ставилась цель привить будущим инженерам-химикам-технологам убеждение в том, что технология синтетических неорганических материалов – это чрезвычайно увлекательная область знаний, где от специалиста требуется владение всем арсеналом химикотехнологических дисциплин, поскольку только это может гарантировать успех при решении сложных материаловедческих задач. Достаточно указать на такой факт, что бетон, по общему мнению материаловедов, является самым сложным по составу и структуре композиционным материалом, изучением которого занимаются во всех индустриально развитых странах мира.

Авторы выражают благодарность рецензентам, которые высказали ряд полезных замечаний, пожеланий, позволивших улучшить учебное пособие.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

1.1. Классификация неорганических вяжущих веществ

Вяжущие вещества, используемые в строительстве и ряде отраслей промышленности, весьма разнообразны по своему химическому составу. Ассортимент вяжущих веществ непрерывно пополняется новыми видами, отвечающими современным требованиям. Многообразие вяжущих веществ создало определенные трудности в их изучении, применении и классификации.

По химическому составу минеральные вяжущие в зависимости от их основного свойства твердеть и длительное время противостоять воздействию окружающей среды можно классифицировать на *воздушные, гидравлические и специальные*. В последние годы выделены еще вяжущие *автоклавного твердения*. Хотя такое выделение не совсем корректно, так как отражает условия отвердевания, а не применения, тем не менее, данное название употребляется.

Воздушные вяжущие вещества при затворении (взаимодействии с водой или специальными растворами) схватываются, твердеют, превращаясь в камень, сохраняющий длительное время прочность только в воздушной среде. Поэтому такие вяжущие могут применяться лишь в условиях, исключаяющих воздействие воды. К этому виду вяжущих относятся: строительная воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вяжущие вещества.

Гидравлические вяжущие вещества, будучи затворенными водой, после схватывания и твердения на воздухе продолжают твердеть, сохранять и наращивать прочность, как в воздушной, так и во влажной (водной) среде. Разновидностей гидравлических вяжущих много, и с некоторой условностью можно выделить следующие основные их подгруппы.

В первую подгруппу входят гидравлическая известь, известково-белитовое вяжущее, портландцемент и его разновидности, глиноземистый цемент.

Ко второй подгруппе принадлежат вяжущие, состоящие из смесей собственно вяжущего и минеральных добавок. Представители подгруппы – пуццолановые портландцементы, шлакопортландцементы, известково-пуццолановые, известково-золяные и другие

цементы. Вяжущие этой подгруппы иногда называют смешанными цементами.

К третьей подгруппе относятся вяжущие, получаемые при смешении активных шлаков с 10–20% активаторов твердения (гипс, известь, цемент, щелочи). Подгруппу составляют сульфато-шлаковый, известково-шлаковый, шлаковый бесклинкерный цемент и другие.

Типичными представителями *специальных* вяжущих являются кислотоупорные вяжущие, которые после затвердевания на воздухе способны противостоять длительному воздействию минеральных кислот. К этой группе вяжущих относятся: кислотоупорный цемент, кварцевый кремнефтористый цемент и другие. Их применяют в тех случаях, когда затвердевший камень должен работать в кислой среде.

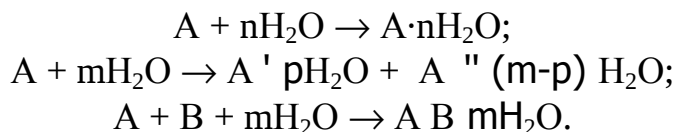
Автоклавные вяжущие характеризуются тем, что эффективно твердеют лишь при гидротермальной обработке насыщенным водяным паром под давлением 0,8–1,5 МПа. Это известково-кремнеземистое, известково-шлаковое, а также известково-зольное вяжущее и другие.

Общепринятая классификация вяжущих веществ по областям применения не лишена ряда недостатков, в частности, в ней не учитываются физико-химические процессы, происходящие как при их получении, так и твердении. Кроме этого, общепринятая классификация рассматривает только хорошо известные вяжущие и не включает вяжущие, полученные в последние годы, например фосфатные, алюмосиликатные и др.

В разработке классификации вяжущих по характеру процессов, протекающих при твердении, принимали участие многие исследователи: В.Ф. Журавлев, М.М. Сычев, Н.Ф. Федоров, А.А. Пащенко и др. Так, Н.Ф. Федоров предложил называть вяжущими веществами композиции на основе гетерогенных дисперсных систем типа «твердое – жидкое», компоненты которых вступают в физико-химическое взаимодействие друг с другом, образуют пластическую массу, превращающуюся при определенных условиях в прочное камневидное тело. В его классификации все вяжущие делятся на две большие группы: вяжущие на основе коллоидно-дисперсных систем (суспензий) – цементы и вяжущие на основе молекулярно-дисперсных систем (растворов) – связки.

А.А. Пащенко все вяжущие вещества (включая и органические) разделил на следующие 3 группы по принципу твердения (табл.1).

В первую группу включены вещества, которые отвердевают в результате реакций гидратации и гидролитической диссоциации по схеме:



Ко второй группе отнесены вяжущие, твердеющие вследствие коагуляционного структурообразования.

В третью группу входят вяжущие, твердеющие за счет полимеризации и поликонденсации следующим образом:

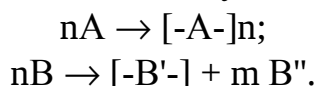


Таблица 1

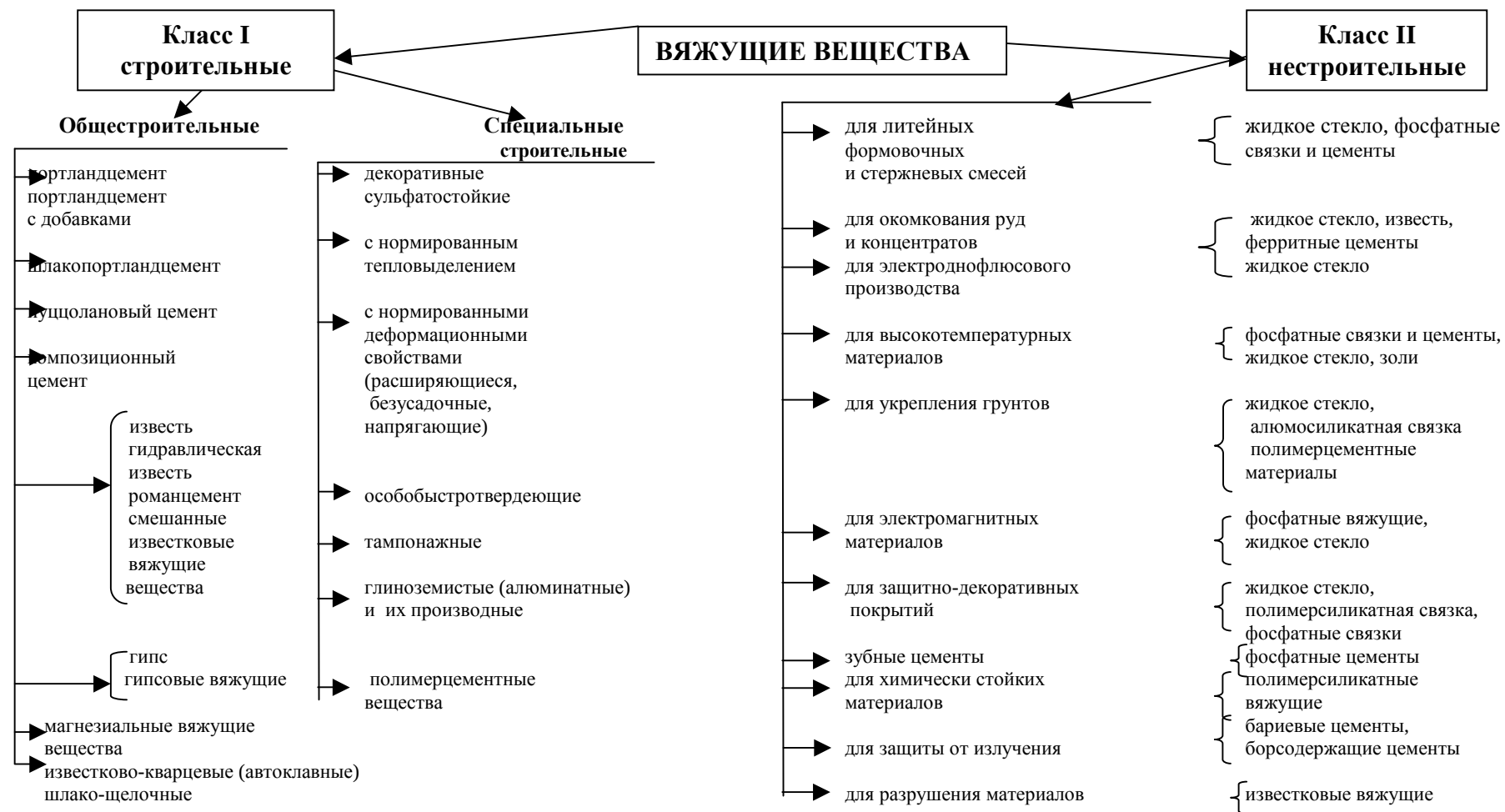
**Классификация вяжущих веществ
по характеру процессов, протекающих при твердении
(по А.А. Пашенко)**

Гидратационные		Коагуляционные		Полимеризационные (поликонденсатные)		
Воздушные	Гидравлические	Неорганические	Органические	Неорганические	Органические	Элементоорганические
Гипсовые Магнезиальные Воздушная известь	Гидравлическая известь Романцемент Портландцемент Пуццолановые портландцементы Шлаковые цементы Глиноземистые цементы Расширяющиеся цементы Автоклавные вяжущие	Глина	Битум Деготь Песок	Растворимое стекло и вяжущие на его основе Серный Цемент Фосфатные связующие	Фурановые Эпоксидные Полиэфирные Фенолформальдегидные полиакриловые	Кремнийорганические смолы Глет глицериновые цементы Гидролизаты этилсиликата

Более полная классификация неорганических вяжущих веществ предложена Т.В. Кузнецовой, А.П. Осокиным, В.И. Корнеевым и Л.Г. Судакасом (табл. 2).

Таблица 2

Классификация вяжущих веществ по областям применения



1.2. Гипсовые вяжущие вещества

Строительным гипсом называют воздушное вяжущее, получаемое путем термической обработки природного, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 4013-82 или техногенного двуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при $130\text{--}180^\circ\text{C}$ до превращения его в полуводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) с последующим измельчением в тонкий порошок.

Технические требования, предъявляемые к строительному гипсу в соответствии с ГОСТ 125–90, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства строительного гипса

Марка вяжущего	Предел прочности образцов-балочек размером $40 \times 40 \times 160$ в возрасте 2 ч, МПа, не менее		Марка Вяжущего	Предел прочности образцов-балочек размером $40 \times 40 \times 160$ в возрасте 2 ч, МПа, не менее	
	при сжатии	при изгибе		при сжатии	при изгибе
Г-2	2	1,2	Г-10	10	4,5
Г-3	3,7	2,1	Г-13	13	5,5
Г-4	4,3	2,3	Г-16	16	6
Г-5	5	2,5	Г-19	19	6,5
Г-6	6	3	Г-22	22	7
Г-7	7	3,5	Г-25	25	8

Строительный гипс имеет плотность $2,60\text{--}2,75 \text{ г/см}^3$ и объемную насыпную массу $1250\text{--}1450 \text{ кг/м}^3$. По пределу прочности при сжатии установлен ряд марок от Г-2 до Г-25 (цифры соответствуют значениям прочности в МПа).

В зависимости от тонкости помола строительный гипс разделен на три группы: I – грубого помола с остатком на сите № 02 не более 23%; II – среднего помола – остаток на сите № 02 не более 14%; III – тонкого помола – остаток на сите № 02 не более 2%.

Строительный гипс применяют при изготовлении строительных деталей и изделий, предназначенных для службы внутри помещений, из-за его относительно низкой водостойкости.

Кроме низкообжигового строительного гипса, промышленность выпускает более водостойчивые ангидритовый высокообжиговый гипс, гипсовый цемент для отделочных работ, эстрихгипс. Эти вяжущие получают обжигом при температуре выше 600°C .

Высокообжиговые гипсовые вяжущие – медленносхватывающиеся и медленноотвердевающие; в их состав входит безводный сульфат кальция. Плотность ангидритового вяжущего равна 2,8–2,9 г/см³, объемная масса в рыхлом состоянии 850–1100 кг/м³. Начало схватывания должно быть не ранее 30 мин, а конец – не позднее 24 ч с момента затворения. Водопотребность ангидритового вяжущего 30–35%.

Отделочный ангидритовый цемент имеет начало схватывания 1–2 ч, а конец – через 2–5 ч. Водопотребность 37–48 %. Степень белизны (коэффициент отражения) – не менее 90%. Прочность при сжатии в 28-суточном возрасте – 25–35 МПа. Затвердевший цемент хорошо шлифуется и полируется.

Эстрихгипс получают обжигом гипсового камня при температуре 800–1000⁰С. Он состоит из CaSO₄ 2–4% и соединения типа n CaO · m CaSO₄. Начало схватывания эстрихгипса обычно наступает через 2 часа, а конец – через 16–36 ч. Водопотребность – 28–32%.

Эстрихгипс имеет 3 марки: Г-10, Г-15, Г-20. Изделия на основе эстрихгипса отличаются повышенной морозостойкостью и водостойкостью, т.к. имеют большую плотность и меньшую водонепроницаемость.

Основная область применения высокообжиговых гипсовых вяжущих – устройство самонивелирующихся бесшовных полов (подготовка под линолеум) и в качестве компонента сухих строительных смесей.

1.2.1. Свойства и твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих

Низкообжиговыми гипсовыми вяжущими являются полугидратные формы сульфата кальция β и α модификаций, т.е. строительный гипс и высокопрочный соответственно.

Главными отличительными признаками β-CaSO₄·0,5H₂O и α-CaSO₄·0,5H₂O являются размер и форма кристаллов. У высокопрочного гипсового вяжущего кристаллы крупнее и более совершенной формы.

Согласно современным взглядам, твердение полуводного гипса можно представить следующим образом.

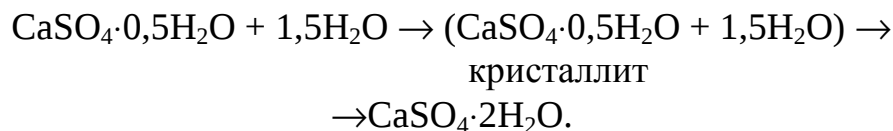
В первом периоде, начинающемся с момента смешивания $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с водой, растворяется часть полугидрата сульфата кальция и образуется насыщенный его раствор. Образующийся, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворе, вследствие намного меньшей, чем у полугидрата, растворимости, становится пересыщенным, поэтому выпадает в осадок (табл. 4).

Таблица 4

**Растворимость в воде полугидрата сульфата кальция
и продуктов его гидратации**

Вещество	t, °C	Растворимость, моль / л
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	20	0,06
	40	0,05
	60	0,04
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	0,0153
	40	0,0154

Во втором периоде гидратация $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ происходит прямым присоединением воды к твердому веществу, в результате чего возникает большое количество коллоидных частиц. В этот период гипсовое тесто схватывается по схеме



В третьем периоде частицы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ коллоидных размеров перекристаллизовываются с образованием сростков, что сопровождается падением прочности, так как при этом разрушаются термодинамически неустойчивые контакты между отдельными кристаллами.

Высыхание закристаллизованной системы приводит к значительному повышению прочности вследствие выкристаллизации гипса, растворенного в межпоровой воде, и устранения скольжения отдельных кристаллических образований относительно друг друга.

Указанные отдельные этапы твердения накладываются один на другой. Их продолжительность зависит от состава вяжущего (содержания полугидратной модификации гипса), тонкости помола, температуры, наличия добавок и других факторов.

Гидратация полуводного гипса – процесс экзотермический, сопровождающийся выделением теплоты (133 кДж на 1 кг полуводного гипса). Выделение при твердении теплоты зависит от состава гипсового вяжущего, тонкости его помола и условий твердения.

С химической точки зрения твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих протекает одинаково. Однако высокопрочное вяжущее на основе α -CaSO₄·0,5H₂O имеет более крупные кристаллы по сравнению с β -CaSO₄·0,5H₂O. Поэтому в случае затворения первого водой требуемую удобоукладываемость теста можно получить при меньшем расходе воды, чем при затворении β -CaSO₄·0,5H₂O. В результате затвердевший камень из α -CaSO₄·0,5H₂O приобретает повышенную плотность и прочность.

Сроки схватывания гипсовых вяжущих можно регулировать, применяя различные добавки. Короткие сроки схватывания гипса неудобны для некоторых видов работ и вызывают необходимость их замедления.

Как правило, для этого в гипсовое вяжущее вводят следующие добавки: сульфитно-дрожжевую бражку, столярный клей, известково-клеевой и кератиновый замедлители в количестве 0,1–0,3%. Добавки, адсорбируясь на частицах полугидрата и двуводного гипса, образуют защитные пленки, тормозящие взаимодействие гипса с водой, и уменьшают скорость роста кристаллов CaSO₄·2H₂O, что приводит к увеличению сроков схватывания до 30 мин.

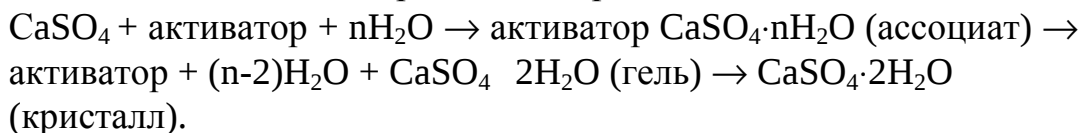
Для замедления схватывания применяют также фосфаты и бораты щелочных металлов и борную кислоту в количестве 0,1–0,5%. В ряде случаев необходимо не замедлять, а, наоборот, ускорять схватывание гипса, например для быстрого извлечения изделий из форм. В этом случае используют поваренную соль в количестве 2–3%, которая повышает растворимость полуводного гипса примерно в 1,5–2 раза и сокращает сроки схватывания. Для ускорения схватывания часто применяют тонкоизмельченные CaSO₄·2H₂O, CaHPO₄·2H₂O, которые выполняют роль центров кристаллизации, что также ускоряет твердение.

1.2.2. Свойства и твердение высокообжиговых гипсовых вяжущих

Высокообжиговое гипсовое вяжущее состоит в основном из нерастворимого CaSO_4 . Чтобы эта соль проявила способность к гидратации, применяют активаторы твердения – Na_2SO_4 , K_2SO_4 , FeSO_4 и др., а также добавки, содержащие определенное количество свободной извести (доменный шлак, обожженный доломит, известь и т. д.). Активаторы вводятся в ангидритовое вяжущее в количестве 0,5–2%, известь 2–3%, обожженный доломит 5–8%, основной доменный шлак 10–15%.

В эстрихгипсе помимо нерастворимого ангидрита содержится соединение типа $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{CaO}$, образующееся за счет разложения части CaSO_4 . Соединение $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{CaO}$ является активатором твердения за счет входящей в его состав извести.

Твердение высокообжиговых гипсовых вяжущих, по данным П.П. Будникова, обусловлено тем, что в присутствии воды и активатора на поверхности частиц ангидрита образуются неустойчивые ассоциаты, которые затем распадаются с выделением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в коллоидном состоянии. В дальнейшем происходит кристаллизация по схеме



В процессе, образования значительного количества коллоидного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сопровождающегося выделением тепла, происходит схватывание. Протекающие в дальнейшем процессы перекристаллизации ведут к твердению. Более быстрому протеканию твердению способствует добавление до 10% полуводного гипса.

В первые часы прочность вяжущего повышается, затем наблюдается ее снижение, которое обусловлено тем, что неустойчивые ассоциаты распадаются, затем прочность опять растет. В результате твердения количество связанной воды в камне постепенно возрастает.

Однако даже спустя 3 месяца количество гидратной воды составляет лишь 8–14%. Это свидетельствует о том, что гидратация ангидрита протекает не полностью (при полной гидратации количество гидратной воды составляет около 21%).

Ангидритовое вяжущее по сравнению со строительным гипсом имеет более высокую водостойкость, что объясняется наличием негидратированного CaSO_4 и повышенной плотностью камня. Коэффициент размягчения такого материала 0,5–0,6, в то время как у

строительного гипса эта величина не более 0,4. Водостойкость вяжущего можно повысить, применяя доменный шлак сульфоалюминатную добавку, каолиновую глину, обожженную при 700–800°C.

1.3. Известковые вяжущие

Строительной воздушной известью называют вяжущее вещество, получаемое умеренным обжигом (не до спекания) карбонатных пород (известняков, мела, доломита). Воздушная известь бывает следующих видов: негашеная комовая – продукт обжига карбонатных пород, негашеная молотая и гидратная – порошкообразный продукт гидратации негашеной извести.

В зависимости от содержания в ней MgO известь подразделяют на кальциевую (MgO до 5%), магнезиальную (до 20%) и доломитовую (MgO 40%).

По масштабам производства и применения известковые вяжущие занимают промежуточное место между гипсом и портландцементом. Причем большая доля приходится на кальциевую (строительную) известь. Объем выпуска доломитовой извести значительно ниже по сравнению с кальциевой, а еще меньшая доля относится к магнезиальной. Основные требования к строительной воздушной извести приведены в табл. 5.

Плотность негашеной кальциевой извести колеблется в пределах 3,1–3,3 г/см³. Объемная масса комовой извести колеблется от 1600 до 2600 кг/м³ и увеличивается с повышением температуры обжига карбонатного сырья.

Магнезиальная известь имеет плотность 3,1–3,4 г/см³, а доломитовая – 2,78–2,85 г/см³.

Плотность гидратной извести в аморфном состоянии 2,08, в кристаллическом 2,23 г/см³.

Известь обладает большой водоудерживающей способностью, вследствие чего она имеет высокую пластичность, что и приводит при высыхании к образованию трещин.

Известковые растворы на гидратной извести схватываются и твердеют очень медленно – через 28 суток их прочность равна 0,5–1 МПа. Растворы на молотой извести схватываются через 15–60 мин. и

в возрасте 28 суток имеют невысокую прочность, не превышающую 2–3 МПа.

Магнезиальная известь имеет начало схватывания не ранее 20 мин, конец – не позднее 6 ч.

Сроки схватывания доломитовой извести растянуты: начало обычно наступает через 3–10 ч, конец – через 8–20 ч.

Прочность магнезиальных и доломитовых вяжущих без применения специальных приемов растет чрезвычайно медленно.

Таблица 5

**Технические требования к строительной воздушной
извести**

Свойства извести	Показатели качества извести								
	кальцевой			магнезиальной			доломитовой		
	Сорт								
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Содержание активных CaO+MgO, считая на сухое вещество, %, не менее:									
в негашеной извести									
без добавок	90	80	70	85	75	65	85	75	65
то же									
с добавками	65	55	—	60	50	—	60	50	—

Скорость гашения, мин: быстрогасящаяся, менее	8	8	8	8	8	8	8	8	8
среднегасящаяся, не более	25	25	25	25	25	25	25	25	25
медленногася- щаяся, более	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Количество непогасившихся зерен в негашеной комовой известки, %, не более	7	11	14	10	15	20	10	15	20
Тонкость помола – остаток частиц, %, не более, на ситах с сеткой: № 02 № 008	1 10	1 10	1 10	1 10	1 10	1 10	1 10	1 10	1 10

1.3.1. Гидратация и твердение магниальной известки

Магниальная известь в отличие от других видов минеральных вяжущих затворяется не водой, а водным раствором $MgCl_2$. В настоящее время это вяжущее широко известно под названием цемента Сореля (французский инженер, впервые в 1867 году предложивший его). Это вяжущее является малоэнергоёмким (температура обжига 750–800°C) и по многим свойствам превосходит портландцемент. Оно не требует влажных условий для твердения, характеризуется высокой огнестойкостью, низкой теплопроводностью. Кроме этого, оно обладает хорошей адгезией по отношению к различным органическим (древесные опилки) и неорганическим заполнителям, имеет высокую прочность в ранние сроки твердения, является инсектицидным, упругим, легковесным материалом, который не поддается действию смазочных материалов, нефтепродуктов и красок.

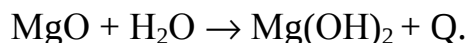
Состав, содержащий магнезиальный цемент и заполнитель в соотношении 1:14, имеет прочность в односуточном возрасте при сжатии примерно 16 МПа, что намного выше аналогичных образцов на портландцементе общестроительного назначения, а соответствующий состав на портландцементе обладает прочностью лишь 4,2 МПа. Прочностные характеристики композиций на цементе Сореля с различными заполнителями приведены в табл. 6.

Таблица 6

**Состав и прочностные характеристики композиций
на цементе Сореля**

Состав, мас. %					Прочность, МПа								
					при растяжении, в возрасте, сут			при изгибе, в возрасте, сут			при сжатии, в возрасте, сут		
Цемент Сореля	Опил- ки	Кра- ситль	Круп- ный песок	Моло- тый песок	3	7	28	3	7	28	3	7	28
60	15	5	20	-	4,8	6,3	7,3	7,3	9,5	16,5	30	42	53
50	15	5	20	10	4,0	4,5	6,2	6,5	8,5	13,5	29	36	50
40	15	5	20	20	3,3	4,0	5,6	5,5	8,0	12,5	27,5	32	48
30	15	5	20	30	2,9	3,9	5,2	5,0	7,0	10,5	26,0	30	40
20	15	5	20	40	2,1	3,2	4,5	4,0	6,0	8,5	19,0	22	30
20	15	5	20	40	—	—	—	2,1	3,0	4,0	11,0	13	17

Одна из важнейших причин ограниченного использования цемента Сореля состоит в том, что он разрушается при длительном контакте с водой. Однако в последние годы разработаны добавки, повышающие его водостойкость. Известны составы на цементе Сореля, имеющие коэффициент размягчения до 0,9. Проявление вяжущих свойств цемента Сореля может быть представлено следующим образом. При затворении MgO водой он начинает медленно гидратироваться с образованием плохо растворимого гидроксида магния.

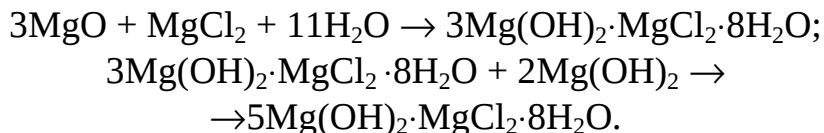


Процесс этот экзотермический, и через 3–4 ч температура достигает максимума. Начинается кипение и испарение воды, которая еще не успела вступить в реакцию, после чего гидратация прекращается. Растворимость в воде MgO и Mg(OH)₂ близка и весьма мала. Вследствие этого гидратация MgO затрудняется в связи с

образованием на поверхности пленок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, препятствующих проникновению воды в глубь частиц. Однако при гидротермальной обработке гидратация MgO и твердение вяжущего происходят достаточно быстро, при этом вначале образуется гель $\text{Mg}(\text{OH})_2$, который потом кристаллизуется, обеспечивая изделиям достаточную прочность. Коллоидный гидрат оксида магния, который играет в магнезиальных вяжущих основную роль, содержит, как и подобные ему вещества, некоторое количество адсорбированной воды. Удаление этой воды обуславливает уплотнение геля, его частичную кристаллизацию и приводит к твердению вяжущего. Отделение воды может происходить двумя путями: сушкой и адсорбцией. При сушке коллоидный $\text{Mg}(\text{OH})_2$ теряет большую часть воды. В результате получается непрочный гидрогель, который имеет большую пористость, вследствие испарения значительного количества воды, и, следовательно, невысокую прочность.

Если удаление воды из геля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ происходит путем адсорбции, коллоидный гидроксид магния твердеет и приобретает значительную прочность. Адсорбцию воды возможно осуществить двумя способами: гидротермальной обработкой, когда отсос воды идет во внутреннюю часть еще не прореагировавших частиц магнезиального вяжущего, или путем введения специальных добавок: тонкоизмельченного MgO , слабопрокаленного CaO , BaO , Al_2O_3 , доломита. При обычных температурах эти вещества быстро связывают коллоидную воду, при этом гель уплотняется и кристаллизуется. Затвердевшие вяжущие состоят из $\text{Mg}(\text{OH})_2$ либо из смеси гидроксида магния и гидроксидов кальция, бария или алюминия. Они обладают значительной прочностью и водостойкостью. Этот тип гидравлических вяжущих веществ называют гелевым цементом. Значительное ускорение твердения и высокую прочность магнезиальных вяжущих можно получить, затворяя их растворами сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, хлористого магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кислотосодержащими и травильными отходами химических производств, а также рапой. Ускоряющее действие солей магния на гидратацию MgO объясняется следующим образом. В результате взаимодействия с водой оксид магния растворяется и переходит в раствор, где образует менее растворимое соединение $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Образуется пересыщенный по отношению к $\text{Mg}(\text{OH})_2$, раствор, и он, выпадая из раствора в виде аморфного осадка,

покрывает поверхность зерен MgO, препятствуя дальнейшей их гидратации. В присутствии солей магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ последовательно взаимодействует с ними с образованием гидрооксихлоридов магния по реакциям



В ходе этих процессов из раствора выводится $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что является движущей силой для растворения новых порций MgO. Реакция гидратации и образования октагидрата гидрооксихлорида магния (первый период твердения) начинается вскоре после затворения магнезиального вяжущего и продолжается очень долго.

Второй период твердения – схватывание, или коллоидация. Получившиеся в результате реакций соединения образуют пересыщенный раствор и выделяются в виде геля. Схватывание начинается и заканчивается сравнительно быстро, коллоидное состояние затвердевшей массы сохраняется долгое время.

Третий период – кристаллизация. Образующиеся кристаллы чрезвычайно малы, и их величина остается близкой к коллоидной.

Октагидрат тригидрооксихлорида магния $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде игл и волокон, которые, срастаясь между собой, придают жесткость каркасу в ранние сроки. Выделяющийся $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при гидратации частично кристаллизуется в брусит. Кристаллы и гель $\text{Mg}(\text{OH})_2$ уплотняют кристаллическую решетку, образованную оксихлоридом магния, придавая системе повышенную прочность.

При длительном хранении изделий на воздухе оксихлориды магния могут переходить в оксихлоркарбонаты магния состава $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При затворении раствором MgSO_4 образуется $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который при температуре 35°C переходит в $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что при затворении цемента Сореля раствором как хлорида магния, так и сульфата магния указанные процессы протекают не строго последовательно, а накладываются друг на друга. Это приводит к тому, что в затвердевшем камне присутствуют продукты реакций, протекающих и на первой стадии, и на второй.

При твердении каустического доломита, состоящем преимущественно из MgO и CaCO_3 и небольшого количества (до 2%) CaO , проходят аналогичные реакции с образованием гидратов гидрооксихлоридов магния.

Присутствующий в вяжущем CaCO_3 выполняет роль центров кристаллизации, ускоряя карбонизацию CaO . Этот процесс имеет важное значение, поскольку реакция взаимодействия CaO с водой сопровождается увеличением объема образующегося Ca(OH)_2 в 2–2,5 раза, что неизбежно вызовет напряжения в твердеющей системе и разупрочнение камня. Отрицательное действие CaO в системе можно нейтрализовать путем введения в раствор хлористого магния добавки сульфата магния. Последний взаимодействует с Ca(OH)_2 , образуя CaSO_4 , а его последующее взаимодействие с Mg(OH)_2 приводит к образованию гидрооксисульфата магния, обладающего вяжущими свойствами.

Магнезиальные вяжущие, затворенные MgCl_2 , более гигроскопичны и менее водостойки, вследствие чего на поверхности изделий могут появиться «высолы». При использовании MgSO_4 прочность вяжущего и изделий на их основе несколько ниже, но высолы не образуются.

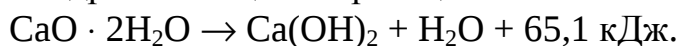
Повысить водостойкость и уменьшить склонность к высолообразованию магнезиальных вяжущих можно введением минеральных добавок, содержащих аморфный кремнезем (опока, трепел, диатомит). В этом случае образуются водостойкие соединения типа $\text{MgSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Магнезиальные вяжущие широко применяются при получении цементов и огнеупорных бетонов на их основе. Для получения огнеупорных бетонов используют MgO , обожженный при температурах выше 1000°C ; он является «намертво» обожженным и с водой не взаимодействует. Растворы солей $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ позволяют получать изделия с достаточно высокой прочностью. Для этих целей их смешивают с тонкоизмельченным периклазом MgO и заполнителем. В результате образования игольчатых кристаллов оксихлоридов или оксисульфатов магния система отвердевает, при нагревании в интервале $600\text{--}900^\circ\text{C}$ происходит дегидратация и десольвация оксисульфатов или оксихлоридов магния, что приводит к разупрочнению вяжущего. При этих температурах удаляются

химически связанная вода, серный ангидрид или HCl. Оставшийся от разложения оксид магния находится в активированном состоянии, что способствует спеканию и повышению прочности бетонов начиная с 900°C.

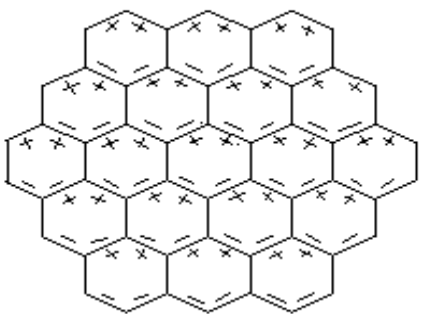
1.3.2. Гидратация, схватывание и твердение строительной кальциевой извести

Процесс гашения извести. Взаимодействие кальциевой извести с водой и превращение ее в гидроксид принято называть гашением. В первый момент смешения порошок извести впитывает воду, что сопровождается хорошо заметным его уплотнением. Этот процесс связан с образованием промежуточного продукта типа оксигидрата – $\text{CaO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Затем плотная гомогенная масса начинает бурно превращаться в кипящий порошкообразный продукт. При этом выделяется большое количество тепла, ведущее к разогреву массы и парообразованию. Этот процесс соответствует самопроизвольному разложению оксигидрата кальция по реакции



Сначала $\text{Ca}(\text{OH})_2$ выделяется в коллоидном состоянии, которое может сохраняться длительное время. Молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ симметрично заряжены

ци-
заг
Са
хл
об
ис
яв
ги,



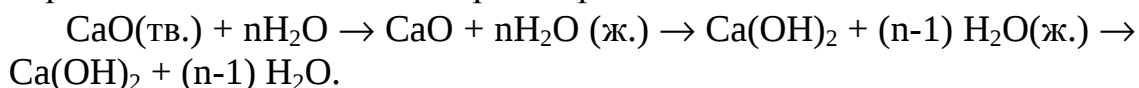
их
В
ник
е к
звес
ги.
, ф

Теоретические расчеты А.В. Волженского показали, что молекулярный объем CaO , имеющего плотность 3,4 г/см³, составляет $56:3,4 \approx 16,5$, а воды $18:1 = 18 \text{ см}^3$. Следовательно, суммарный объем исходных веществ равен $34,5 \text{ см}^3$. Для образовавшегося гидроксида кальция при плотности 2,23 г/см³ он составит $74:2,23 = 33,2 \text{ см}^3$. Это означает, что при образовании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит химическая усадка (контракция). Внешнее

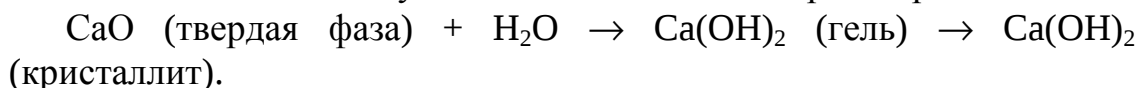
увеличение объема при гашении происходит за счет пустот между мельчайшими частицами извести, а также в результате поглощения ими влаги, что приводит к набуханию и значительному увеличению размера. При гашении извести большим количеством воды кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ могут притягивать на себя до 8 молекул воды, имеющих кристаллогидратный характер. Медленной сушкой можно

Рис. 1. Схема взаимного притяжения отдельных кристаллитов оксида кальция с водой зависит от свойств извести, агрегатного состояния воды (жидкость или пар), водоизвесткового отношения и многих других факторов.

Согласно современным данным, гидратация сильнообожженной (малоактивной) извести при избытке воды протекает в жидкой фазе с переходом оксида кальция в раствор по схеме



Если применяется мягкообожженная (высокоактивная) известь, отличающаяся большой пористостью и высокоразвитой внутренней поверхностью, основная масса CaO (до 65%) гидратируется топохимически без поступления ионов кальция в раствор:



Чрезмерно быстрая кристаллизация в отсутствие избытка воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ приводит к возникновению таких больших внутренних напряжений внутри частиц гидрата кальция, что вызывает химическое диспергирование (саморассыпание). Интенсивное парообразование, сопровождающее гашение, разрыхляет структуру исходного продукта, ускоряет процесс гашения и также способствует саморассыпанию.

Топохимически присоединение воды идет и при гашении извести паром. Причем скорость гашения паром зависит от того, в каких условиях этот процесс происходит. Если заглаживание производится в автоклавах или специальных гасильных барабанах, то процесс идет достаточно быстро с образованием высококачественной тонкодисперсной извести. В случае гидратации паром на воздухе

реакция гашения замедляется вследствие того, что плотность водяного пара более чем на три порядка меньше плотности воды. Именно этим объясняются неудачные попытки ускорить гашение формовочной смеси для силикатного кирпича паром в двухвальных смесителях.

При гашении извести в присутствии избыточной воды в тесто или молоко идут те же процессы, что и при гашении в пушонку. В этом случае образуется водная суспензия с коллоидными свойствами. Снижение пересыщений приводит к образованию чрезвычайно мелких кристаллитов. Так, при гашении извести на пушонку условная удельная поверхность ее составляет $8500\text{--}22000\text{ см}^2/\text{г}$, а на тесто – $34600\text{ см}^2/\text{г}$. Однако частицы гидроксида кальция внешне имеют несколько большие размеры, так, как кристаллиты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из-за отсутствия внутренних напряжений и парообразования представляют собой частицы, окруженные большим количеством воды.

Теоретически для гашения извести необходимо 32,13% воды от массы CaO . Однако практически при гашении CaO в порошок ее количество увеличивают в 2–2,5 раза, так как часть воды испаряется, а некоторое количество ее (3–5%) расходуется на смачивание образовавшегося порошка гидроксида кальция.

Поскольку реакция гашения извести является обратимой и экзотермической, то согласно принципу Ле-Шателье при повышении температуры реагирующей среды равновесие реакции сдвинется в обратную сторону, т. е. начнется дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Установлено, что полная дегидратация гидроксида кальция наступает при 547°C и атмосферном давлении. Однако протекание этого процесса возможно при более низких температурах ($300\text{--}350^\circ\text{C}$) с образованием вторичного оксида кальция, имеющего большую плотность и медленно гасящегося впоследствии. Для быстрого и полного гашения необходимо присутствие достаточного количества воды или насыщенных водяных паров. При недостатке воды происходит так называемое «пригорание» массы с образованием трудно гасящихся частиц. Их образование происходит вследствие того, что гидратация CaO сразу после затворения наиболее быстро происходит на поверхности зерен с проявлением тестообразного слоя $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этот слой в результате отсоса воды зерен CaO подсыхает, уплотняется и препятствует в дальнейшем доступу воды внутрь зерен.

Повышение температуры влияет на процесс гашения двояко. С одной стороны, увеличение температуры вызывает повышение скорости реакции, но затем на частицах еще не загашенной извести образуются толстые пленки Ca(OH)_2 , препятствующие диффузии воды, что замедляет реакцию. В интервале температур от 0 до 100°C при повышении на каждые 10°C скорость гашения увеличивается в 2 раза. С другой стороны, при гашении извести в пушонку происходит укрупнение и упрочнение агрегатов образующегося гидроксида кальция. Такие образования в дальнейшем не способны в смеси с водой распадаться на тончайшие частички и давать пластичное тесто. Поэтому при гашении извести целесообразно устанавливать температуру гасящейся массы в пределах 60–80°C с тем, чтобы, с одной стороны, не было перегрева материала, а с другой, чтобы процесс гидратации шел достаточно интенсивно. Это следует из того, что растворимость Ca(OH)_2 в воде с повышением температуры уменьшается (табл.7).

Растворимость Ca(OH)_2 в воде зависит от величины кристаллов. Крупные кристаллы CaO , будучи рекристаллизованными, реагируют с водой очень медленно с малым тепловыделением. Так, скорость гашения кристаллов размером 1 мкм превышает растворимость кристаллов размером 6–13 мкм в 1,032 раза, размером 0,1 мкм – в 1,368 раза; размером 0,01 мкм – в 13,68 раза.

При комнатной температуре скорость взаимодействия с водой кристаллов CaO размером 0,3 мкм, полученных при температуре обжига 800°C, приблизительно в 120 раз выше скорости гашения частиц размером 10 мкм, обожженных при 1200°C и выше. При тонком измельчении крупнокристаллического CaO реакция с водой протекает более энергично, но все же значительно более медленно по сравнению с мягкообожженной известью.

Таблица 7

Растворимость Ca(OH)_2 в воде при различных температурах

Температура, °C	0	15	25	40	50	60,8	81,7	90	99	120	125	150	190	200	250
-----------------	---	----	----	----	----	------	------	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Концентрация насыщенного раствора, г СаО на 1000 г воды	1,300	1,220	1,130	1,000	0,917	0,818	0,657	0,591	0,523	0,400	0,380	0,247	0,084	0,050	0,037
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

На скорость гидратации извести существенное влияние оказывает и дефектность кристаллов СаО. Так, например, монокристалл СаО, выращенный из расплава, практически не гидратируется даже в течение очень длительного времени, что обусловлено почти полным отсутствием дислокаций и других дефектов в его структуре.

Гидрат оксида кальция представляет собой тонкий белый аморфный порошок. В сухом состоянии порошок обладает определенной гигроскопичностью и на поверхности частиц всегда содержится некоторое количество адсорбированной воды, которая удерживается очень прочно.

Кристаллический Са(ОН)₂ обладает гексагональной симметрией и имеет вид тонких шестигранных пластинок. Плотность кристаллической модификации Са(ОН)₂ – 2,24г/см³, а аморфной – 2,078 г/см³. Объемная масса порошкообразного Са(ОН)₂ зависит от степени уплотнения и обычно равна 400–650 кг/м³.

Тонкое измельчение кусков негашеной извести сокращает время ее гашения, так как в этом случае резко увеличивается поверхность контакта с водой.

На процесс гашения извести также сильно влияют примеси, образующие при обжиге различные соединения, например 2СаО·SiO₂, которые замедляют ее гидратацию. Наиболее быстро процесс гашения происходит при использовании чистой извести, обожженной при умеренной температуре, с высоким содержанием СаО. Наличие пережога, значительного количества MgO и глинистых примесей замедляет гашение. Длительное хранение извести на складах также отрицательно сказывается на ее качестве и скорости гашения, так как в этом случае происходит самопроизвольная карбонизация ее за счет углекислоты воздуха с образованием малопроницаемого для воды слоя СаСО₃. Оксид магния, как правило, входящий в состав извести, хотя и в небольшом количестве, будучи пережженным (из-за более низкой температуры декарбонизации), не гидратируется в обычных

условиях и остается в извести в виде крупных нераспавшихся зерен. Он гасится только в измельченном виде в автоклавах под давлением насыщенного пара 0,8–1,2 МПа. Этим приемом иногда пользуются при гашении извести, содержащей пережог. Гашение извести под давлением 0,3–0,5 МПа позволяет получить тонкодисперсную гашеную известь за 30–40 мин.

Установлено, что вещества, которые при взаимодействии с известью повышают ее растворимость или образуют с ней более растворимые соединения, оказывают ускоряющее действие на процесс гашения. В частности, гидратация СаО ускоряется при введении в воду затворения 0,2–1% некоторых хлоридов и нитратов (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, NH₄Cl, Ca(NO₃)₂ и др.). Добавки, которые при взаимодействии с известью образуют на ее поверхности труднорастворимые вещества или блокируют доступ воды, замедляют гашение извести. К числу таких добавок относятся сернокислые соли (CaSO₄ · 2H₂O, Na₂SO₄ и др.), а также поверхностно-активные вещества (ССБ, СДБ). Их тормозящее действие объясняется тем, что они образуют на поверхности зерен извести адсорбированный слой, затрудняющий доступ воды во внутренние слои зерен. Кроме того, ПАВ оказывают модифицирующее действие на кристаллы образующегося Са(ОН)₂, препятствуя их чрезмерному росту.

Если при гашении извести берется избыток воды (2–3 части по массе на 1 часть извести кипелки), получают пластичное известковое тесто, широко применяемое при приготовлении строительных растворов. В известковом тесте содержится примерно 50% воды. Если расходуются еще большее количество воды, получают известковое молоко, содержание извести в котором находится в пределах 10–20% по СаО.

Для полного и быстрого гашения необходимо применять интенсивное перемешивание гасящейся извести. Это обусловлено тем, что на поверхности зерен извести образуется тестообразный слой Са(ОН)₂, замедляющий нуклеофильную атаку (проникновение воды). Этот процесс может быть ускорен вибрационным воздействием. Имеются данные по ускорению процесса гашения и получению тонкодисперсной извести воздействием на гасящуюся массу ультразвуковыми колебаниями.

В промышленности используют два способа гашения извести: сухой – гашение в пушонку и мокрый – гашение в известковое тесто.

Заводское приготовление извести-пушонки (гидратной извести) состоит из следующих операций. Комовая известь со склада направляется на дробление, где измельчается до частиц размером не более 5–10 мм, что сокращает время гашения. Дробление производится в центробежно-ударных или молотковых дробилках. Измельченный материал поступает в многобарабанный лопастной гидратор, состоящий из нескольких барабанов, расположенных друг над другом и соединенных между собой патрубками. Каждый барабан снабжен валом с лопастями для перемешивания извести. Увлажнение производится в верхнем барабане. Увлажненная известь перемещается лопастями к патрубку и поступает в следующий барабан. Совершая сверху вниз такой зигзагообразный путь, известь гидратируется и через патрубок нижнего барабана направляется на сепарацию, где отделяются непогасившиеся зерна, которые затем дробятся и направляются на помол и догашивание. Готовая известь поступает в расходный силос. Гидратную известь поставляют потребителю затаренной на упаковочных машинах в бумажные мешки или в контейнерах, а также в специальных вагонах, цементовозах и т. д.

Вместо многобарабанного гидратора могут быть использованы однобарабанные и чашечные гасители, а также двухвальные смесители. Однако применение этих агрегатов не обеспечивает полного гашения извести и требует дополнительного догашивания в специальных силосах, в которых полнота процесса обеспечивается благодаря влаге и физической теплоте гасящегося материала. Избыточная влага из гидратной извести при этом испаряется. Следует отметить, что на заводах по производству силикатного кирпича, на которых гашение извести производится совместно с песком, этот процесс сопровождается образованием схватившихся и пересушенных крупных зерен, ухудшающих впоследствии прессуемость силикатного кирпича. В связи с этим загашенную силикатную массу приходится доувлажнять, и перетирать в двухвальных смесителях или стержневых мельницах. Применение гидратной (загашенной) извести при производстве изделий из плотного силикатного и ячеистого бетона также обеспечивает следующие преимущества:

- исключается опасность пережога формовочной смеси;

- обеспечивается стабильность активности и однородности вяжущего;
- отпадает необходимость выдержки изделий перед автоклавированием;
- увеличивается длительность хранения, что позволяет транспортировать ее на большие расстояния;
- улучшаются санитарно-гигиенические условия труда на предприятиях-потребителях.

Поэтому, несмотря на то, что стоимость производства гидратной извести и транспортировки (так как она содержит 32–35% воды) выше по сравнению с комовой негашеной (кипелкой), в настоящее время в промышленности преобладает курс на увеличение объемов ее производства, и прежде всего для предприятий по выпуску сухих строительных смесей.

Гашение извести в известковое тесто производят на полностью автоматизированных бетонорастворных установках. Технологическая схема получения известкового теста включает в себя следующие операции: складирование комовой извести, гашение ее с получением известкового молока, отстаивание молока для его отделения и созревания теста. Гашение производится в барабанных, лопастных, бегунковых или фрезерных машинах. Для созревания теста и отделения известкового молока применяют сепаратор-отстойник, часто входящий в состав реактора-гасителя. Отстойники представляют собой железобетонные резервуары высотой 5–6 м и диаметром 4,5–5,5 м. Внутри они снабжены фильтрами – вертикальными трубами диаметром 50–60 мм, заполненными песком. Избыточная вода из известкового молока сквозь отверстия в трубах просачивается через песок, не пропускающий известь, и собирается в сборник, откуда ее направляют в начало процесса, т.е. на гашение свежей порции извести. Через 16–24 ч пребывания в отстойнике известковое молоко превращается в тесто сметанообразной консистенции. Выгружают тесто обычно с помощью вибронасосов или цепных подъемников. Хорошо выдержанное известковое тесто содержит обычно до 15% воды и имеет объемную массу 1400 кг/м³. Применяют его для штукатурных и других отделочных работ.

Схватывание и твердение строительной извести. В зависимости от вида и условий, в которых происходит твердение извести,

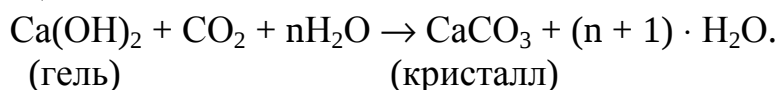
различают три типа твердения – гидратное, карбонатное и гидросиликатное.

Гидратное твердение – это постепенное превращение молотой негашеной извести при гидратации ее водой в камневидное тело. При гидратации негашеной извести вначале происходит превращение ее в $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Как указывалось выше, этот процесс может протекать либо топохимически с образованием геля $\text{Ca}(\text{OH})_2$, либо через стадию растворения. При затворении молотой негашеной извести водой вначале образуется насыщенный, а затем пересыщенный (так как растворимость извести с повышением температуры падает) ионами Ca^{2+} раствор. Созданию перенасыщения способствует отсасывание воды еще не погасившейся внутренней частью зерен извести. Из перенасыщенного раствора выпадает коллоидно-дисперсная фаза $\text{Ca}(\text{OH})_2$, способная к коагуляционному и кристаллизационному структурообразованию. Вначале образуется небольшое количество кристаллических зародышей, но постепенно оно увеличивается. Затем наступает процесс роста отдельных кристаллов и на определенном этапе происходит взаимное сцепление и срастание некоторых из них. Отсос воды внутренними слоями зерен извести, а также ее испарение способствует уплотнению и упрочнению образовавшейся структуры. В основе твердения извести лежат два противоположных процесса: создание устойчивого и прочного кристаллического сростка и возникновение внутренних напряжений, появляющихся вследствие дальнейшего роста крупных кристаллов за счет термодинамически неустойчивых мелких кристаллов. Если первый процесс приводит к повышению прочности твердеющего конгломерата, то второй может вызвать разрушение структуры и снижение прочности. В местах, где кристаллическая решетка $\text{Ca}(\text{OH})_2$ искажена, происходит растворение мелких кристаллов и нарушение контактов в уже сформировавшейся структуре, что приводит к возникновению внутренних напряжений и необратимому снижению прочности. При применении молотой негашеной извести процесс гидратационного твердения осложняется значительным тепловыделением и интенсивным парообразованием.

Кроме этого, внешнее увеличение объема твердой фазы при переходе CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ также разрыхляет формирующуюся структуру. Интенсивный и равномерный отвод тепла, выделяющегося при твердении, использование жестких форм, не допускающих увеличения объема твердеющей массы, а также введение специальных добавок, замедляющих гашение извести, позволяют в условиях

гидратационного твердения получить изделия с плотной и прочной структурой ($R_{сж} = 80\text{--}100$ МПа). Медленное и слабое пересыщение раствора ионами Ca^{2+} при применении гашеной извести приводит к образованию кристаллитов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, слабо связанных между собой, кроме этого, гель $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержит слишком много воды и клеящая способность его невелика. Незначительное увеличение прочности известкового камня, получаемого из гашеной извести, объясняется испарением воды и карбонизацией. Поэтому принцип гидратационного твердения не получил практического распространения.

Карбонатное твердение – постепенное затвердевание смесей из гашеной извести за счет диоксида углерода, поступающего из воздуха. Этот процесс связан с образованием карбоната кальция по реакции



Образование CaCO_3 приводит к повышению прочности и водостойкости изделий. Этот процесс протекает в первую очередь в поверхностных слоях. Во внутренних слоях карбонизация происходит медленно, что обусловлено низкой проницаемостью пленки CaCO_3 и небольшой концентрацией CO_2 в воздухе (0,03%). Обработка дымовыми газами известково-песчаных смесей в специальных камерах при концентрации CO_2 в пределах 30% и влажности изделий 5–8% позволяет получить изделия с высокой прочностью.

Гидросиликатное твердение – взаимодействие извести с кремнеземом и водой, приводящее к образованию гидросиликатов кальция. В естественных условиях этот процесс идет очень медленно. Взаимодействие извести с кремнеземом можно ускорить тепловлажностной обработкой в автоклавах насыщенным паром под давлением 0,8–1,6 МПа при температуре 174–200°C. По мнению А.В. Волженского, процессы, протекающие при автоклавной обработке, условно можно разбить на три стадии.

Первая стадия включает период с момента пуска пара в автоклав до заданной температуры обработки изделий (174,4–200°C). Вторая стадия характеризуется постоянством температуры и заданного давления пара в автоклаве – изотермическая выдержка изделий. Третья стадия – спуск давления и охлаждение изделий. Кинетика химического взаимодействия извести и кремнезема, характер и последовательность получаемых цементирующих новообразований,

их структура на этих этапах определяются температурой пара и компонентов силикатной смеси, ее составом, влажностью и другими факторами.

В процессе гидротермальной обработки в системе «известь – кремнезем – вода» происходит непрерывное изменение состава жидкой фазы. В первый период твердения, когда жидкая фаза сильно перенасыщена, выкристаллизовываются, высокоосновные гидросиликаты кальция в виде мелких кристаллов. Рост как мелких, так и крупных кристаллов происходит за счет растворения новых порций извести и кварца. Рост кристаллов приводит к появлению контактов между ними, срастанию отдельных кристаллов в общий каркас. Кристаллы новообразований заполняют промежутки между частицами кремнезема. По мере увеличения количества кристаллов и их размера упрочняется кристаллический сросток, причем он постепенно связывает непрореагировавшие частицы исходных компонентов. Поэтому чем длительнее гидротермальная обработка (до известного предела), тем выше прочность изделий.

По мере увеличения продолжительности гидротермальной обработки образуется жидкая фаза такого состава, в которой первоначально возникший гидросиликат кальция становится нестабильным и начинается его перекристаллизация в менее основной гидросиликат. Растворение гидросиликата кальция начинается в местах контактов отдельных кристаллов. Это приводит к падению прочности и разрыхлению как сростка, так и изделий в целом. Разрыхление сростка вызывает увеличение открытой пористости и, как следствие, водопоглощения. В последующий промежуток времени, когда вся известь связана, концентрация SiO_2 в растворе повышается, причем новообразования появляются вблизи нерастворившихся частиц кварца, где концентрация кремнезема наиболее высока. Затем в процесс вовлекаются более удаленные от зерен кварца гидросиликаты. Процесс идет до образования стабильных в данных условиях соединений. Если гидротермальная обработка изделий продолжается и после возникновения стабильного гидросиликата кальция, то мелкие частицы новообразований перекристаллизовываются в более крупные. Поскольку этот процесс сопровождается растворением контактов кристаллических сростков, прочность изделий может упасть, но незначительно, так как

гидросиликатный каркас приобретает к этому времени достаточно высокую плотность и прочность.

Образование коллоидной и кристаллической структуры, препятствующей доступу воды и диффузии растворенных веществ внутрь образца, а также различие в скоростях процессов в отдельных участках сформированного изделия приводят к тому, что описанные выше стадии твердения следуют не последовательно, а параллельно, т. е. могут накладываться одна на другую.

Длительность автоклавной обработки должна быть такой, чтобы количество образовавшегося гидросиликата кальция было достаточным для полного связывания частиц песка в монолит. Полный переход кварца в гидросиликаты практически невозможен и нежелателен, так как кварц имеет более высокую прочность, чем кристаллический сросток гидросиликатов. Причем чем тоньше прослойки новообразований между зернами песка, тем выше прочность изделий. В то же время при автоклавной обработке следует добиваться такого состава гидросиликатной связки, который обеспечит максимальную прочность изделий. К настоящему времени идентифицировано более 20 гидросиликатов кальция, которые образуются при гидротермальной обработке, свойства некоторых из них приведены в (табл. 8).

При обычных режимах автоклавирования (температура 174,5–203°C, давление 0,8–1,3 МПа) вначале образуется $C_2SH(A)$, который в процессе изотермической выдержки переходит в $CSH(B)$. Дальнейшее увеличение времени автоклавной обработки приводит к появлению тоберморита – $C_4S_5H_5$. Гидротермальная обработка при более высоких температурах или в течение длительного времени сопровождается образованием ксонотлита – C_6S_6H . Конечным продуктом гидротермального синтеза может быть гиролит – $C_4S_6H_5$.

На третьей стадии твердения, т.е. при охлаждении автоклава в теле изделий, возникает интенсивное парообразование, что при чрезмерно быстром сбросе давления может нарушить структуру цементирующих веществ и понизить прочность изделий. Вместе с тем испарение избыточной влаги приводит к ускорению кристаллизации гидросиликатов кальция, находящихся в растворе.

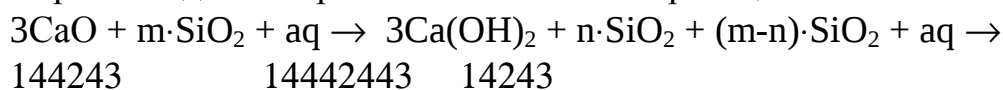
Суммируя вышеописанные процессы, гидросиликатное твердение известково-кремнеземистых вяжущих схематически можно представить следующим образом.

Таблица 8

Свойства индивидуальных гидросиликатов кальция, синтезированных из извести и кварца

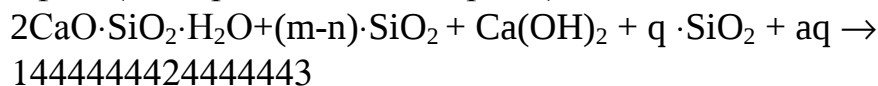
Гидросиликаты Кальция	Условия синтеза		Содержа- ние гидросили ката, %	Прочность, МПа,		Откры- тая порист ость, %	Морозо- стойкос ть, циклы	Объем- ная масса, кг/м ³	Свойства после 6-месячной карбонизации		
	Темпе- ратура, °С	Продолжи- тельность, сутки		при сжатии	при изгибе				Степень карбониза ции, %	Прочно- сть при сжатии, МПа	Морозос тойкость , циклы
CaO·SiO ₂ ·H ₂ O CSH(B)	175	0,5	70,9	38	3,2	48,4	10	1320	~100	24	6
Тоберморит C ₄ S ₅ H ₅	175	30	78,3	17,5	3,0	47,4	13	1330	~100	25,5	11
Ксонотлит C ₆ S ₆ H	250	10	95,5	12,5	7,5	56,9	15	1150	96	22,5	6
2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O C ₂ SiH(A)	200	4	90,5	2	0,15	57,0	75	870	86	14,0	>350
2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O C ₂ SH(C)	250	8	96,5	2	0,25	64,0	15	980	98	29,5	115
3CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O C ₂ SH ₂	300	10	~100	14	10	41	—	1440	—	—	—

Первая стадия запаривания описывается реакцией

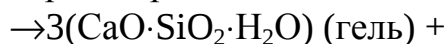


тв. фаза раствор тв. фаза

Вторая фаза (изотермическая выдержка)

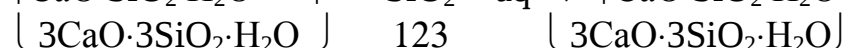
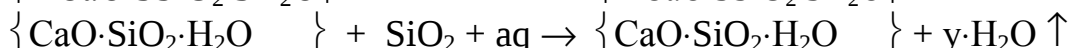


раствор



раствор тв. фаза мелкокристаллические тв. фаза
образования

Третья фаза (охлаждение)



гель тв. фаза кристалл

1.4. Виды портландцемента, их свойства и гидратация

Портландцемент — это гидравлическое вяжущее, получаемое совместным тонким измельчением цементного клинкера с гипсом, а иногда с минеральными добавками.

Клинкер получают обжигом до спекания сырьевой смеси определенного состава, обеспечивающего преобладание в нем высокоосновных силикатов кальция.

Все основные строительно-технические свойства портландцемента и его разновидностей нормируются ГОСТ 10178-85.

Одним из важнейших показателей портландцемента является прочность. Прочность цементного камня и скорость его твердения зависят от минералогического состава клинкера и тонкости помола цемента, количества воды для его затворения, условий и продолжительности твердения.

Активностью портландцемента называют предел прочности при осевом сжатии образцов в возрасте 28 сут. В зависимости от активности с учетом предела прочности при изгибе портландцемент

подразделяется на марки М 400, М 500, М 550, М 600 (табл. 9). Для определения активности и марки цемента изготавливают по ГОСТ 3104 стандартные образцы – балочки из цементно-растворной смеси состава: одна часть цемента и три части стандартного песка при водоцементном отношении В/Ц, равном 0,4.

Для приготовления образцов применяют вольский кварцевый песок, имеющий постоянный зерновой и химический состав, что позволяет исключить влияние качества песка на прочность цемента и получить сравнимые результаты. Образцы размером 40×40×160 мм испытывают в возрасте 28 сут, причем первые сутки образцы твердеют в формах во влажно-воздушной среде, а затем 27 сут – без форм в воде. Образцы вначале испытывают на изгиб, а затем получившиеся половинки – на сжатие.

При отнесении портландцемента к той или другой марке предел прочности образцов при сжатии и изгибе в возрасте 28 суток должен быть не ниже значений, приведенных в табл 9.

Таблица 9

**Требования к маркам портландцемента и его разновидностей
(ГОСТ 10178-85)**

Наименование цемента	Марка цемента	Предел прочности при изгибе, МПа (кГс/см ²)	Предел прочности при сжатии, МПа (кГс/см ²)
Портландцемент и портландцемент с минеральными добавками	400	5,4 (55)	39,2 (400)
	500	5,9 (60)	49,0 (500)
	550	6,1 (62)	53,9 (550)
	600	6,4 (65)	58,8 (600)

У быстротвердеющих портландцементов нормируется как 28 так и 3 – суточная прочность.

Согласно стандарту СТБ ЕН 197-I-2000, цементы на основе портландцементного клинкера классифицируются по вещественному составу на 5 главных типов и обозначаются как СЕМ:

СЕМ I – портландцемент, содержит 95–100% клинкера.

СЕМ II – включает шлакопортландцемент (6–35% доменного шлака), портландцемент с микрокремнеземом (6–10% микрокремнезема), портландцемент пуццолановый (6–35% природной или промышленной пуццоланы), портландцементы с золой – уносом (6–35% силикатной или известковой золы-уноса), портландцементы с обожженным сланцем (6–35% обожженного

сланца), портландцемент известковый (6–35% известняка), портландкомпозитный цемент (6–35% добавки).

СЕМ III – шлакопортландцемент, содержащий 5–64% клинкера, 36–95% доменного шлака.

СЕМ IV – пуццолановый цемент, включающий 45–89% клинкера и 11–55% добавки (микрокремнезем, пуццолана, зола-унос).

СЕМ V – композитный цемент, содержащий 20–64% клинкера и 18–50% доменного шлака или пуццоланы.

Для регулирования сроков схватывания цемента применяется гипсовый камень или другие материалы, содержащие сульфат кальция и отвечающие нормативным требованиям. Содержание гипса (в пересчете на SO_3) должно быть не ниже 1,5% и не выше 3,5–4 (для высокопрочных бездобавочных) для цементов типа I, II, V, а для цементов типа III, IV лимитирующие пределы составляют соответственно 1 и 4%. Потери массы при прокаливании, а также содержание нерастворимого остатка ограничиваются 5% только для цементов I типа.

Тонкость помола цементов лежит в пределах 250–300 $\text{м}^2/\text{кг}$, она контролируется остатком на сите с сеткой № 008 (размер ячейки 80 мкм).

Согласно новому стандарту СТБ ЕН 197-I-2000, установлены классы прочности цемента 32,5; 42,5; 52,5, соответствующие минимальным нормативным значениям прочности при испытании по СТБ ЕН 197-I-2000.

Прочность нормируется при сжатии в возрасте 2, 7 и 28 суток. Для каждого класса стандартной прочности определены два класса прочности в раннем возрасте: класс с обычной прочностью в раннем возрасте, обозначенный N, и класс с высокой прочностью в раннем возрасте, обозначенный R (табл. 10).

Для испытания цемента по СТБ ЕН 196-I-2000 изготавливаются образцы состава цемент: песок в соотношении 1:3 и с В/Ц = 0,5. Смесь после перемешивания в лопастной мешалке загружается в форму для 3-х призм размером 4×4×16 см и уплотняется 60 ударами на встряхивающей установке. Через 24 ч образцы расформовываются и хранятся до испытаний в воде. После испытаний каждая партия цемента маркируется.

СЕМ цементы обозначаются с указанием типа цемента, как показано в таблице 10, и цифрами 32,5, 42,5 или 52,5, указывающими

на класс прочности. Для обозначения класса прочности в раннем возрасте добавляется соответствующая буква N или R. Например, портландцемент, соответствующий СТБ ЕН 197-I-2000 класса прочности 42,5 с высокой прочностью в раннем возрасте, обозначается СЕМ I-42,5N.

Таблица 10

Механические и физические требования к портландцементу в зависимости от класса

Класс прочно- сти	Прочность при сжатии, МПа				Начальное время схватывания, мин	Расшире- ние, мм
	Прочность в раннем возрасте		Стандартная прочность			
	2 сут	7 сут	28 сут			
32,5 N	–	≥ 16,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 R	≥ 10,0	–				
42,5 N	≥ 10,0	–	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 R	≥ 20,0	–				
52,5 N	≥ 20,0	–	≥ 52,5	–	≥ 45	
52,5 R	≥ 30,0	–				

Портландцемент характеризуется следующими свойствами.

Плотность 3,1–3,2 см³. Объемная масса в рыхлом состоянии бездобавочных цементов ПЦ I составляет –900, а в уплотненном 1400–1700 кг/м³. Чем меньше плотность и чем тоньше измельчен цемент, тем меньше его объемная масса. Цементы типа II, III, IV, V имеют меньшую плотность, причем она тем меньше, чем больше вводится добавок. Плотность шлакопортландцемента и пуццоланового цемента составляет 2,7–3 г/см³. Объемная масса пуццолановых цементов в рыхлом состоянии 800–1000 кг/м³, у шлакопортландцементов – 900–1200 кг/м³, а в уплотненном состоянии соответственно 1200–1500 и 1400–1700 кг/м³. Наименьшую объемную массу имеют цементы с добавками осадочного происхождения – трепелом, диатомитом и т. д.

Теоретически цементы с добавками должны обеспечить бетону повышенную плотность и меньшую пористость при одинаковых расходах цемента. Так, например, при расходе цемента 300 кг на 1 м³ бетона бездобавочный цемент с плотностью 3,2 г/см³ займет объем

$300/3,2 \approx 94$ л, а при использовании пуццоланового цемента с плотностью $2,8 \text{ г/см}^3$ он займет объем $300/2,8 \approx 107$ л.

Стандартная консистенция, или, по старому ГОСТу, нормальная густота цементного теста, определяется на приборе Вика по ГОСТ 310.3-76. Согласно европейскому стандарту СТБ ЕН 197-1-2000, часть N, при водосодержании цементного теста, обеспечивающем стандартную консистенцию, плунжер не должен доходить до нижнего основания формы на 6 ± 1 мм. Стандартная консистенция зависит от минералогического состава цемента, тонкости его помола, наличия гидравлических добавок и т. д. При введении гидравлических добавок осадочного происхождения, увеличении тонкости помола водопотребность цемента возрастает. Чем больше в цементе алюминатов кальция, тем выше водопотребность. Поскольку не вся вода расходуется на реакции гидратации клинкерных материалов, повышенная водопотребность цемента приводит к увеличению пористости, что снижает прочность и морозостойкость цементного камня. Водопотребность цемента можно регулировать специальными пластификаторами 0,1–0,3% ССБ или СДБ и другими лигносульфанатами кальция или адипинатом натрия.

Согласно ГОСТ 10178-85, можно применять пластификаторы, которые обеспечивают такую подвижность цементного раствора состава 1:3, чтобы при $V/C = 0,4$ расплыв стандартного конуса был не менее 135 мм.

Наименьшую стандартную консистенцию имеет бездобавочный портландцемент – 24–28%, пуццолановые портландцементы и романцемент – 30–35%. У шлакопортландцементов водопотребность существенно не отличается от водопотребности обычного портландцемента. Однако эти цементы, по сравнению с портландцементом, более склонны к водоотделению (скапливанию воды над поверхностью цементного теста). Водоотделение разрыхляет поверхность цементного камня и отрицательно сказывается на его строительных характеристиках.

Сроки схватывания. По ГОСТ 10178–85 начало схватывания цемента не должно наступить ранее, чем через 45 мин, а конец – не позднее 10 ч с момента затворения. По новому стандарту начало схватывания всех типов цемента за исключением быстротвердеющих должно быть не ранее 60 мин, а для всех

быстротвердеющих и высокопрочных – не ранее 45 мин. Конец схватывания для всех цементов не регламентируется.

Для каждой партии цемента периодически проверяется наличие ложного схватывания. Ложное схватывание характеризуется загустеванием и потерей подвижности сразу же после перемешивания. Различают обратимое и необратимое ложное схватывание. В случае обратимого ложного схватывания потерявшее пластичность цементное тесто при интенсивном повторном перемешивании, особенно с небольшой добавкой воды, вновь обретает подвижность и схватывается нормально без потери прочности. По мнению большинства исследователей, ложное схватывание объясняется наличием в цементе $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 – растворимого, которое может образовываться в процессе помола клинкера при повышенных температурах в мельнице (130–160°C).

При затворении цемента водой полугидрат сульфата кальция насыщает жидкую фазу сульфатом кальция быстрее, чем $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Повышенное содержание щелочей и $\text{CaO}_{\text{св}}$ в цементе также может вызывать ложное схватывание. Предупредить его можно аспирацией мельниц, охлаждением клинкера и стенок мельницы. Длительное хранение цемента в силосах, особенно при высоких температурах, может привести к необратимому ложному схватыванию, при котором дополнительное перемешивание не дает положительных результатов. Длительное хранение цемента способствует карбонизации оксидов щелочных металлов, входящих в состав клинкера, с образованием Na_2CO_3 и K_2CO_3 , которые резко и необратимо ускоряют схватывание цемента. В некоторых случаях устранению ложного схватывания помогает введение в бетономешалку небольшого количества СДБ, минерального масла.

Усадка и набухание. Равномерность изменения объема. Твердение цементного камня всегда сопровождается некоторым изменением объема, что обусловлено процессами, как протекающими внутри твердеющей системы, так и возникающими под воздействием внешней среды. Процессы гидратации цемента сопровождаются уменьшением объема образцов вследствие химического связывания части межзерновой воды и уменьшения абсолютного объема системы «цемент – вода» и содержащейся в ней твердой фазы. Цементный камень дает либо усадку, либо расширение в зависимости от влажности внешней среды. Если изменение объема системы

протекает равномерно и сравнительно невелико, то оно не вызывает опасных напряжений и не приводит к появлению трещин и разрушений в изделии. Однако если твердение цементного камня происходит в условиях низкой относительной влажности и повышенных температур, то в результате интенсивного испарения воды происходит уплотнение цементного камня, его усадка, возникают значительные напряжения, способные привести к образованию микро- и макротрещин, нарушению монолитности строительных конструкций и созданию тем самым условий для активного воздействия других внешних агрессивных факторов. Усадка наблюдается также и при взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементном камне с углекислотой воздуха. Карбонизация интенсивно протекает лишь при определенной относительной влажности и прекращается при влажности 40% и ниже. Считается, что при карбонизации кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые препятствуют действию сжимающих сил, растворяются, а кристаллы CaCO_3 образуются в свободных промежутках и не воспринимают сжимающие усилия, не препятствуют усадке. При карбонизации вначале вступает в реакцию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а затем происходит разложение гидросиликатов кальция. При усадке вначале испаряется вода с поверхности изделия, затем из его внутренних слоев: из пор и капилляров, в том числе и цеолитная вода. Усадочные деформации зависят от соотношения кристаллических и гелевых новообразований в цементном камне. В период схватывания усадка пропорциональна потере свободной воды. В это же время происходит отсос воды в зону гидратации, что вызывает дополнительную усадку – контракцию. На последних этапах усадочные явления связаны с процессами на субмикроскопическом уровне. При относительной влажности 60% будет удаляться вода из геля цемента с соотношением $\text{C}/\text{S} = 0,8-1$ и содержащая на одну молекулу SiO_2 ступенчато относительной влажности (рис.2).

Усадка цементного камня зависит от его минералогического состава и в возрасте 28 сут характеризуется следующими значениями: $\text{C}_3\text{S} - 0,46$; $\text{C}_2\text{S} - 0,77$; $\text{C}_3\text{A} - 2,34$; $\text{C}_4\text{AF} - 0,49$ мм/м. Усадка цементного камня обычно достигает 3–5 мм/м, введение заполнителей несколько уменьшает усадку, и в растворах она составляет 0,6–1,4 мм/м, а в тяжелых

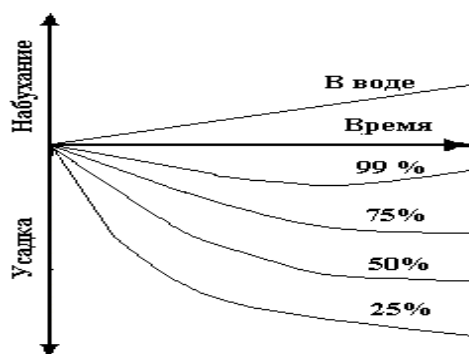


Рис. 2.

Резкое уменьшение способности к усадке (почти в 2 раза) вызывается автоклавной обработкой, способствующей «огрублению» тонкой структуры камня, т. е. кристаллизацией геля. Уменьшает усадку более грубый помол клинкера, снижение В/Ц. Скорость усадки возрастает с уменьшением относительной влажности среды. Основная часть усадочных деформаций приходится на первые 3–4 месяца, полная стабилизация наступает через 1–2 года.

При хранении цементных образцов в воде происходит набухание цементного камня, причем расширение составляет 0,1–0,3 мм/м. Увеличение объема у цементов различных типов в возрасте 275 сут составляет для рядового портландцемента – 0,023%, быстротвердеющего портландцемента – 0,024%, шлакопортландцемента – 0,016%, глиноземистого цемента – 0,030%.

Набухание сопровождается поглощением воды и увеличением массы цементного камня на 3–5% в зависимости от продолжительности твердения. При набухании цементного изделия поры и капилляры заполняются водой, цементный гель адсорбирует на своей чрезвычайно развитой поверхности воду, которая раздвигает гидратные новообразования, в результате чего структура цементного камня уплотняется. В процессах набухания немаловажную роль играет осмотическое давление, возникающее в связи с разностью концентраций на поверхности гидратированных частиц и полупроницаемости, свойственной цементному камню. Кроме этого, следует учитывать, что тонкие пленки воды, адсорбированной гелем, оказывают расклинивающее действие. Набухание цементного камня вызывает в нем вредные напряжения, но меньшие, чем при его усадке. Введение в состав цементного камня заполнителей снижает

набухание. Через несколько лет набухание при водном хранении стабилизируется.

Циклическое увлажнение и высыхание бетона при эксплуатации сопровождается меняющимися по направлению явлениями набухания и усадки. Эти явления приводят к накоплению в цементном камне остаточных деформаций, которые расшатывают его структуру и снижают долговечность и механическую прочность. Качественной характеристикой стойкости цементного камня к попеременному увлажнению и высыханию служит количество циклов увлажнения и высыхания при 105°C, которые выдерживают цементные растворы без снижения прочности более чем на 20%.

В некоторых случаях у затвердевшего цементного камня наблюдается значительное увеличение объема, причем такое расширение может возникать даже через несколько месяцев или лет. Расширение цементного камня сопровождается появлением трещин, вздутий, раскрашиванием углов и деформацией частей изделий. Данное явление связано с запоздалой, но весьма сильной по своему действию гидратацией некоторых компонентов портландцемента. Этот процесс протекает по месту расположения гидратирующегося зерна преимущественно в одном направлении, что вызывает неравномерное изменение объема. Неравномерность изменения объема может быть обусловлена следующими причинами:

- гидратацией свободного CaO, если его содержится в цементе более 1,5–2%. Кристаллы пережженного CaO требуют длительного времени для гидратации, и, хотя объем, занимаемый Ca(OH)₂, составляет только 95,5% объема исходного CaO, рост кристаллов Ca(OH)₂ в одном направлении приводит к появлению трещин;

- крупные кристаллы периклаза (MgO) в количестве более 5%, которые могут образовываться при медленном охлаждении клинкера, гидратируются чрезвычайно медленно, скорость гидратации увеличивается с повышением температуры. Поэтому неравномерность изменения объема может проявиться при термовлажностной обработке изделий;

- при больших добавках гипса в цементном камне в отдаленные сроки твердения (после 3 сут) идет образование этtringита, которое сопровождается расширением затвердевшей массы и ее разрушением.

Цемент, в котором обнаруживается неравномерность изменения объема, по всем действующим стандартам считается браком, и отгрузка его потребителям запрещена.

В настоящее время по ГОСТ 310.3-76 предусмотрено испытание на равномерность изменения объема кипячением лепешек из цементного теста нормальной густоты в пропарочной камере при 100°С после их твердения в течение 1 сут с момента изготовления во влажно – воздушной среде.

По ГОСТ 10178-85, как и по европейскому стандарту, оценка равномерности изменения объема производится количественно по методу Ле-Шателье. Испытание ведут кипячением через сутки после изготовления цилиндров, помещенных в кольцо, разрезанное по высоте и снабженное двумя иглами, концы которых расходятся под действием напряжений, возникающих в результате расширения цементного камня.

1.4.1. Гидратация и твердение портландцемента общестроительного назначения

Смешение цемента с водой сопровождается сложными химическими и физическими явлениями, в основе которых лежат коллоидно-химические и кристаллизационные процессы. Основными стадиями процесса взаимодействия портландцемента с водой и последующего твердения являются: растворение клинкерных минералов в воде с образованием пересыщенных водных растворов, кристаллизация из таких растворов кристаллогидратов, причем часть из них выделяется в скрытокристаллическом состоянии, перекристаллизация новообразований во времени в более устойчивые для данных температурно-влажностных условий соединения и формирование структуры цементного камня.

Полиминеральный состав цемента (табл. 11) сильно усложняет изучение происходящих процессов. Поэтому целесообразно вначале рассмотреть взаимодействие с водой индивидуальных клинкерных фаз, а затем их взаимовлияние. Следует также отметить, что скорость протекания химических реакций взаимодействия клинкерных минералов с водой и последующее формирование цементного камня зависят от целого ряда факторов: структуры клинкерных минералов, тонкости помола вяжущего, количества воды в системе, тепло-влажностных условий твердения, наличия специальных добавок и т. д.

Таблица 11

Минералогический состав портландцемента

Фаза	Мас. %
Трехкальциевый силикат (алит) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	45–60
Двухкальциевый силикат (белит) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	20–30
Трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	5–12
Четырехкальциевый алюмоферрит (браунмиллерит) $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	10–20
Стекло	5–15
$\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ и NaC_8A_3	0,3–2
CaO свободный	до 0,5–1
MgO свободный	до 5
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3–5

Гидратация алита. Многочисленными исследованиями установлено, что при различных способах гидратации C_3S в системе образуются гидроксид и гидросиликаты кальция. Степень гидролиза C_3S зависит от температуры среды и соотношения твердой и жидкой фаз. При очень сильном разбавлении можно добиться полного гидролиза C_3S с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и геля SiO_2 .

При гидратации C_3S в тесте ($\text{В/Ц} = 0,4$) в нормальных условиях происходит частичный гидролиз по реакциям



Гидратация C_3S происходит в четыре стадии.

На первой, быстро протекающей стадии частицы C_3S вступают во взаимодействие с водой с образованием на поверхности тонкой гелевой оболочки гидратированных соединений состава $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Образовавшаяся оболочка препятствует как выходу продуктов гидратации в межзерновое пространство, так и мешает дальнейшему проникновению воды внутрь зерна C_3S . Реакция гидратации замедляется, и наступает вторая условная стадия – индукционный период. На этой стадии протекает медленный процесс диффузионного обмена через образовавшуюся на алитовых частицах оболочку, которая может с течением времени изменять свой состав по схеме $\text{C}_3\text{SH}_x \rightarrow (0,8–1,5) \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

В процессе массообмена происходит медленный рост кристаллов гидросиликатов кальция и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При достижении кристаллами определенных размеров энергия поверхностного натяжения тонкого

слоя уменьшается, и пленка разрушается, открывая доступ воде к внутренним поверхностям частиц.

После этого наступает третья стадия – период быстрой гидратации, во время которого скорость реакции лимитируется кинетикой взаимодействия минерала с водой. Продукты гидратации поглощаются быстро растущими кристаллами, что может быть представлено следующей реакцией:



Суммарная скорость взаимодействия алита, так же как и других клинкерных минералов, зависит от структурного фактора, т. е. степени упорядоченности кристаллической решетки минералов. Кристаллическая решетка алита с сильно искаженной структурой будет обладать большим запасом свободной энергии, и поэтому такая структура будет легче подвергаться нуклеофильной атаке, и наоборот. Именно в этом причина разницы в значениях степени гидратации минералов во времени. В литературе приводятся сведения о степени гидратации минералов, полученные с использованием различных методов исследования, и поэтому значения этих величин существенно отличаются. Примерные значения этих величин приведены в табл.12.

Таблица 12

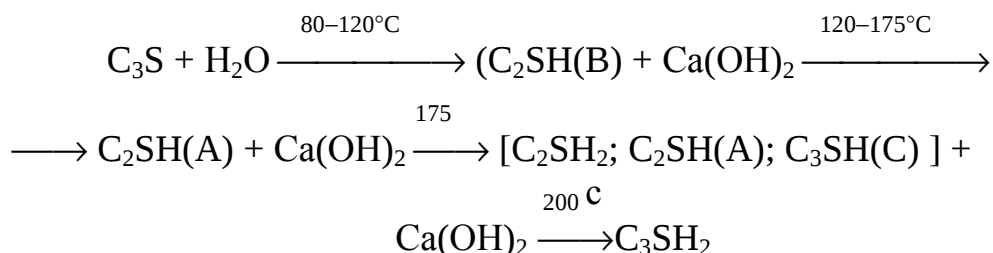
Степень гидратации клинкерных минералов

Минерал	Степень гидратации, %, через сутки				
	3	7	28	90	180
C ₃ S	36	46	69	93	94
C ₂ S	7	11	11	29	30
C ₃ A	83	82	84	91	93
C ₄ AF	70	71	74	89	91

Реакция взаимодействия C₃S с водой сопровождается выделением тепла, количество которого изменяется в пределах от 32 до 500 кДж/кг. Скорость гидратации C₃S во многом зависит от температуры. Так, по данным Т.В. Кузнецовой, степень гидратации C₃S при В/Ц=0,4 через 12 ч составляет:

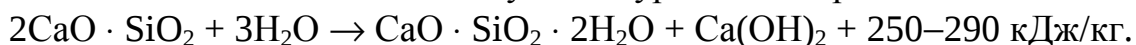
при 5°C – 0, при 25°C – 30 и при 52°C – 60%.

В гидротермальных условиях состав продуктов гидратации C_3S меняется по схеме



Состав и дисперсность образующихся кристаллов гидросиликатов кальция изменяются под воздействием посторонних ионов, входящих в структуру алита в водном растворе и в кристаллах. Так, образующийся при гидратации C_3S двухкальциевый гидросиликат состава $(1,7-2) \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot (2-4) \cdot H_2O$ устойчив только в насыщенных и пересыщенных по отношению к $Ca(OH)_2$ растворах. При снижении концентрации извести он может разлагаться до менее основного, приближаясь к одноосновному гидросиликату состава $(0,8-1,5) \cdot CaO \cdot SiO_2 \cdot (0,5-2,5) \cdot H_2O$. Процесс гидратации C_3S резко ускоряется в присутствии $CaCl_2$, гипса, а также сульфатов, карбонатов, нитратов щелочных металлов – веществ, уменьшающих продолжительность индукционного периода гидратации и ускоряющих кристаллизацию новых гидратных фаз.

Гидратация двухкальцевого силиката. Минерал C_2S имеет меньшую реакционную способность по сравнению с C_3S (табл. 12). Взаимодействуя с водой при комнатной температуре, C_2S гидратируется практически без образования гидросиликатов кальция C_2SH_2 и $CSH(B)$, аналогичных тем, что и при гидролизе C_3S . Продукты гидратации образуют на поверхности зерен исходного C_2S плотные пленки, препятствующие проникновению воды вглубь реагирующей частицы белита. Полная гидратация частиц C_2S размером 40–60 мкм при нормальных условиях наступает через 5–6 лет и может быть описана следующим уравнением реакции:

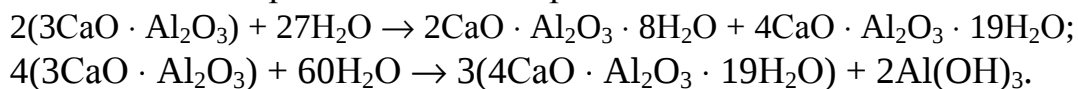


Иногда наблюдаются частично или полностью не прореагировавшие кристаллы белита в зернах цемента, твердеющего во влажных условиях в течение 30–50 лет.

Гидратация C_2S с повышением температуры до $60^\circ C$ приводит к образованию C_2SH_2 , который при более высоких температурах переходит в $C_2SH(A)$, а при длительной выдержке – в $C_2SH(C)$.

Скорость гидратации двухкальциевого силиката возрастает в воде, содержащей растворенные CaSO_4 и CaCl_2 .

Гидратация алюминатов кальция. Взаимодействие C_3A с водой в зависимости от состава конечного продукта колеблется в пределах 865–1100 кДж/кг. При температуре до 25°C образуются гексагональные гидроалюминаты по реакции



Выделяющиеся кристаллы гидроалюминатов кальция образуют на поверхности зерен C_3A рыхлую оболочку, проницаемую для воды. Именно поэтому гидратация C_3A протекает очень быстро.

Пластинчатые кристаллы гидроалюмината кальция метастабильны и при температурах выше 25°C переходят в кубическую модификацию C_3AH_6 .

Схематическое изображение (по В. Курдовскому) гидратации C_3A в присутствии гипса представлено на рис. 3. В начальный период на поверхности частиц C_3A образуется оболочка этtringита, которая на втором этапе разрывается и дает возможность новой порции воды проникнуть внутрь, на третьем этапе идет отток продуктов гидратации и вновь на поверхности образуется пленка, которая затем снова разрывается.

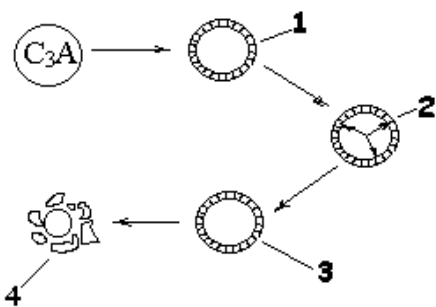
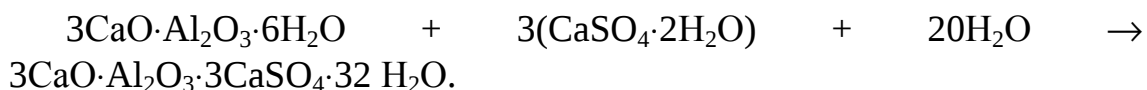


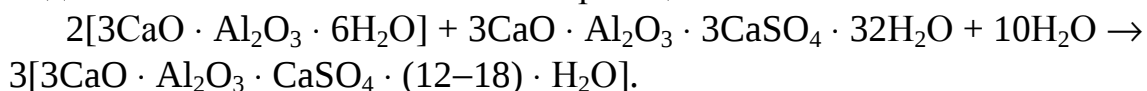
Рис. 3. Схематическое изображение процесса гидратации C_3A в присутствии гипса

Кубический, как и гексагональный, гидроалюминат кальция образует на поверхности зерен рыхлую водопроницаемую оболочку, которая не препятствует взаимодействию C_3A с водой. Хорошо растворимые в воде соли (хлориды, некоторые сульфаты и др.) оказывают большое влияние на гидратацию C_3A и позволяют изменить ее скорость в

Если в воде затворения присутствуют ионы SO_4^{2-} , продуктом взаимодействия являются кристаллы этtringита игольчатой или призматической формы, как это следует из реакции



В случае, если ионов SO_4^{2-} в растворе недостаточно, эттрингит в присутствии C_3AH_6 и других гидроалюминатов кальция перекристаллизовывается, переходя в низкосульфатную форму состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, образуя кристаллогидраты в виде гексагональных пластинок по реакции



Эта реакция обратимая, и при увеличении в жидкой фазе ионов SO_4^{2-} вновь образуется трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция. Ионы Cl^- , вводимые в воду затворения хлоридом кальция, ускоряют гидратацию C_3A , при этом возможно образование гидрохлоралюмината кальция состава $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

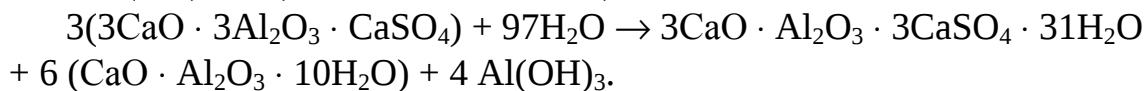
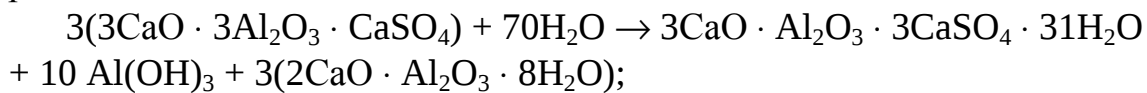
В водной среде из аморфного кремнезема и C_3A возможно формирование прочных кристаллов гидросиликоалюминатов кальция типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Воздействие углекислоты воздуха на гидроалюминат кальция приводит к кристаллизации соединений типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

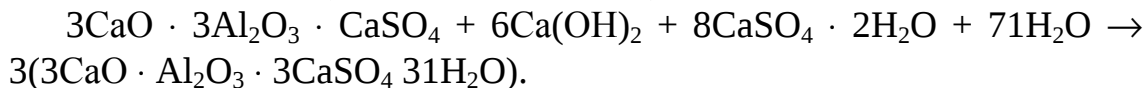
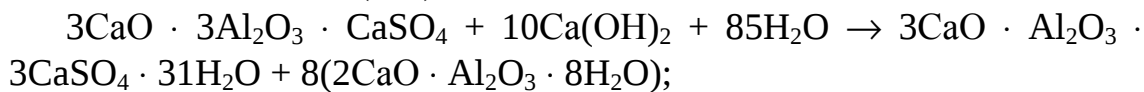
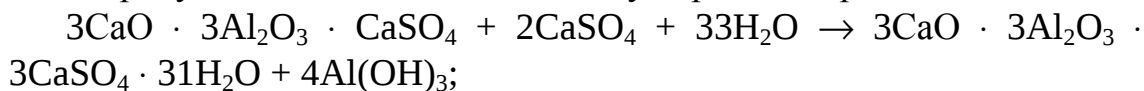
При введении гипса в сырьевую смесь в процессе получения портландцементного клинкера в нем формируется дополнительная фаза – сульфоалюминат кальция. Сульфоалюминат кальция $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot (\text{C}_3\text{A}_3\text{C} \bar{\text{S}})$ входит в состав и некоторых сульфоалюминатных добавок, ускоряющих твердение портландцемента.

Однако единого мнения о механизме гидратации $\text{C}_3\text{A}_3\text{C} \bar{\text{S}}$ нет. Так, Т.В. Кузнецова считает, что гидратация его протекает в несколько этапов и во многом зависит от наличия в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaSO_4 . В начальный период происходит растворение частиц $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$. При достижении концентрации раствора (CaO – 350 мг/л, SO_3 – 140 мг/л) образуется эттрингит, кристаллизующийся как из жидкой фазы, так и на частицах исходного $\text{C}_3\text{A}_3\text{C} \bar{\text{S}}$ или выпавшего гидроксида алюминия. Гидратация $\text{C}_3\text{A}_3\text{C} \bar{\text{S}}$ протекает довольно интенсивно с выделением большого количества тепла (полная теплота гидратации – 1450 кДж/кг). Уже в первые сроки твердения степень гидратации $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ составляет 60%. Быстрая кристаллизация гидросульфоалюмината кальция в виде вытянутых кристаллов,

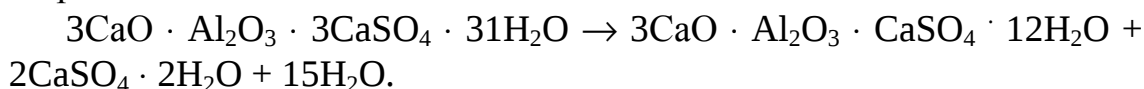
образующих сетку, ячейки которой заполнены гелем гидроксида алюминия, обуславливает получение плотной и прочной структуры цементного камня. При этом возможно протекание следующих реакций:



В присутствии гипса и извести могут протекать реакции:

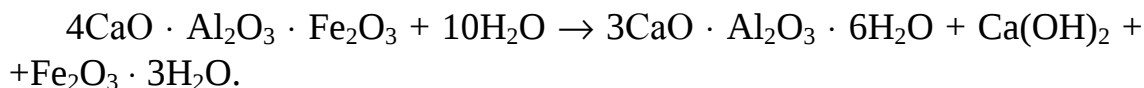
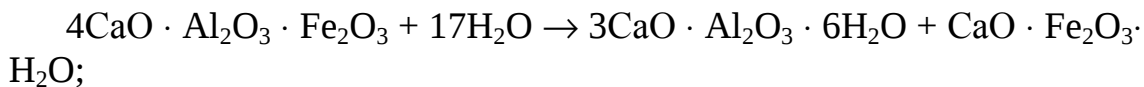
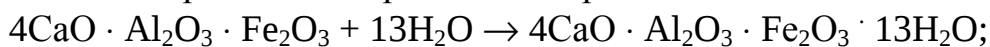


При недостатке извести и гипса в системе трехсульфатная форма гидросульфоалюмината кальция переходит в низкосульфатную форму по реакции

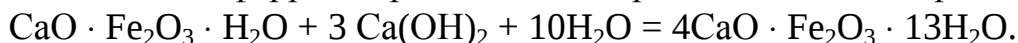


Переход этtringита в низкосульфатную форму увеличивает примерно вдвое пористость затвердевшего цементного камня и снижает его прочность. Однако вследствие того, что выделившаяся вода вступает во взаимодействие с непрогидратированной частью минералов с образованием новых гидратных соединений, структура цементного камня постепенно уплотняется.

Гидратация браунмиллерита. Взаимодействие алюмоферритов состава C_4AF с водой протекает по нескольким маршрутам с образованием различных кристаллогидратов:



В водной среде со значительным содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ однокальциевый феррит переходит в четырехкальциевый по реакции



Двухкальцевый феррит при гидратации конвертируется в $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который в присутствии в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ переходит в $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$. Это соединение во многом подобно соответствующему алюминату кальция. Степень гидратации C_4AF в начальный период большая – 50–70%.

Однако через несколько минут частицы C_4AF покрываются оболочкой из мелких кристаллогидратов и геля гидроксида железа, которая тормозит последующее протекание реакции.

Гидроферриты кальция подобно соответствующим гидроалюминатам кальция образуют соединения с гипсом и хлористым кальцием типа $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot (30-32) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot (12-18) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В случае гидротермальной обработки при температуре 175–200°C ферриты в смеси с тонкомолотым кварцевым песком образуют высокопрочные гидрогранаты состава $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (6-2x) \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также гидросиликаты типа $\text{CSH}(\text{B})$.

Гидратация щелочесодержащих фаз цемента состава $\text{K C}_{23}\text{S}_{12}$ и $\text{Na C}_8\text{A}_3$ протекает с распадом на щелочь и минералы C_2S и C_3A , которые взаимодействуют с водой по вышеприведенным схемам.

Гидратация стекловидной фазы происходит с выделением большого количества теплоты. Резко охлажденный клинкер выделяет примерно на 32–33 кДж/кг тепла больше, чем медленно охлажденный клинкер, поскольку в первом случае выше содержание стекла. В результате гидратации клинкерного стекла образуются твердые растворы алюмоферритов кальция состава $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{H}_6$, а также гидрогранаты общего состава $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})\text{S}_x\text{H}_{(6-2x)}$.

Взаимодействие с водой свободных оксидов кальция и магния протекает очень медленно (иногда в течение нескольких лет), так как их реакционная способность в ходе высокотемпературного обжига клинкера очень мала. Рекристаллизованные кристаллы CaO и MgO имеют высокую плотность, что затрудняет проникновение воды в них. Поскольку гидратация CaO и MgO сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы, образование $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в затвердевшем цементном камне приводит к возникновению в готовых изделиях больших внутренних напряжений, вызывающих их разрушение. Поскольку часть MgO при быстром охлаждении входит в состав C_2S и клинкерного стекла, не образуя крупных кристаллов самостоятельной фазы, его содержание в портландцементе

ограничено 5%. Свободный оксид кальция допускается в клинкере в пределах 0,5–1%.

1.4.2. Формирование структуры цементного камня

Цементное тесто до начала схватывания имеет в основном коагуляционную структуру, в которой твердые частицы связаны за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса. Структура цементного теста разрушается при механических воздействиях (перемешивание, вибрирование), вследствие чего резко падает предельное напряжение сдвига, и тесто, подобно вязкой жидкости, заполняет форму. Переход теста в текучее состояние имеет тиксотропный характер, т. е. после прекращения механических воздействий структурные связи восстанавливаются. Кинетика тиксотропного восстановления прочности разрушенной структуры обусловлена беспорядочным соударением коллоидных частиц, находящихся в интенсивном движении. Не все такие соударения приводят к слипанию частиц. В результате эффективных соударений, происходящих на наиболее активных участках – ребрах, углах, где силы притяжения имеют наибольшую величину, частицы вновь сцепляются друг с другом и с более крупными зернами. Структурные свойства цементного теста связаны с его удобоукладываемостью и процессами формования изделий на его основе. Добавки ПАВ снижают структурную вязкость, а следовательно, повышают удобоукладываемость бетона. Структурную вязкость часто характеризуют пластической прочностью (P_m) – предельным напряжением сдвига. Пластическая прочность цементного теста изменяется по мере гидратации цемента. Пластическая прочность цементного теста после его изготовления составляет 0,01 МПа; к началу схватывания она возрастает в 15 раз – до 0,15 МПа, а к концу схватывания достигает 0,5 МПа (т. е. увеличивается в 50 раз). Загустевание цементного теста и увеличение пластической прочности указывает на создание в нем коагуляционно-кристаллизационной структуры, которая тиксотропными свойствами не обладает и при разрушении не восстанавливается. Поэтому процесс формования изделий должен заканчиваться до момента образования кристаллизационных связей.

В цементном тесте, сохранившем относительную подвижность, наблюдается явление седиментации. Под влиянием сил тяжести оно расслаивается: более крупные и тяжелые частицы из верхних слоев

перемещаются в нижние, тесто уплотняется, и на его поверхности образуется тонкая пленка воды. Вследствие этого затвердевшая масса становится неоднородной: структура ее у верхней поверхности рыхлая, пронизана капиллярами, что снижает прочность и долговечность изделий. При послойной укладке бетона выделившаяся вода снижает сцепление между слоями, нарушая монолитность бетона. Водоотделение тем выше, чем больше водоцементное отношение. Склонность бетонных и растворных смесей на цементе к водоотделению отрицательно сказывается при транспортировке, но в некоторых случаях может играть положительную роль. Это относится к изготовлению изделий методами вакуумирования и центрифугирования, при которых водоотделение облегчает удаление воды и повышает прочность. Количество воды, выделяющейся из единицы объема цементного теста, у разных портландцементов колеблется в пределах 3,5–6%, поднимаясь в отдельных цементах до 15% или опускаясь до 0,2%.

Для понижения водоотделения применяют различные ПАВ, активные минеральные добавки осадочного происхождения, а также глину, которые, набухая, удерживают воду. Введение электролитов (CaCl_2 , Na_2SO_4) в цементные растворы оказывает на водоудерживающую способность различных цементов избирательное действие и в зависимости от вида цемента и количества электролита может повышать или снижать водоотделение.

Во время твердения объем теста начинает увеличиваться, причем наиболее интенсивно во время схватывания, достигая через сутки роста 0,1–1% начального объема. Такое набухание отчасти объясняется тепловым расширением, а также осмотическим давлением, развивающимся в гелевых оболочках. Набухание цементного камня может сохраниться и стабилизироваться при хранении его в водной среде. Но в условиях интенсивного высыхания цементное тесто и камень обнаруживают необратимую усадку, вызываемую капиллярными силами стягивания, а также за счет укрупнения частиц новообразований. Пока тесто не приобрело достаточной пластической прочности, усадка массы не сопровождается значительными напряжениями и не приводит к нежелательным деформациям. Интенсивная потеря воды в схватившемся цементном тесте приводит к снижению его клеящей способности, повышению хрупкости. Поэтому важно создавать соответствующие влажностные условия твердения как при укладке их

в монолит, так и при тепловой обработке железобетонных конструкций.

Наибольшей усадкой обладают белитовые и высокоалюминатные цементы. Меньшую усадку имеют алитовые цементы, что объясняется «огрублением» тонкой структуры крупнокристаллическим $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Кристаллизация геля при автоклавной обработке также резко снижает усадку за счет «огрубления» структуры.

На долговечности структуры цементного камня и бетона отрицательно сказывается циклическое воздействие увлажнения и высушивания. В этих условиях меняющиеся по направлениям процессы набухания и усадки накапливают в изделиях остаточные деформации, которые постепенно разрушают структуру и снижают ее долговечность и прочность. Введение в состав цементного камня заполнителей снижает усадку. Так, максимальная усадка цементного камня равна 3–5 мм/м, цементного раствора – 0,6–1,4 мм/м, а тяжелого бетона – 0,3–0,5 мм/м. Интенсивная усадка наблюдается первые 3–4 месяца, полная стабилизация наступает через 1–2 года.

При определении усадки и набухания цемента устанавливаются внешние размеры образцов, но если измерить суммарный объем системы «цемент – вода», то всегда наблюдается его уменьшение, т. е. контракция. Для примера рассмотрим систему $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (табл.13).

Таблица 13

**Изменение абсолютных объемов системы $\text{C}_3\text{A} - \text{H}_2\text{O}$
(по А.В. Волженскому)**

Наименование показателей	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$6\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Молекулярная масса, г	270,20	108,09	378,28
Плотность, г/см ³	3,04	1	2,52
Объем, см ³	88,88	108,09	150,11
Абсолютный объем, см ³	196,97		150,11

Абсолютный объем реагирующих веществ – C_3A и воды составляет 196,97 см³, а объем гидроалюмината кальция только 150,11 см³. Следовательно, контракция в данном примере составила 46,86

см³. Под влиянием контракции объем цементного камня должен бы уменьшиться, однако он может даже увеличиваться. В начале взаимодействия цемента с водой, когда тесто еще пластично и могло бы уменьшиться в объеме, контракция незначительна. В последующем с увеличением степени гидратации контракция возрастает, но объем твердой фазы почти не изменяется. Вследствие этого в цементном камне возникает целая система пор и каналов, понижающих его непроницаемость. Пористость портландцемента через 28 сут твердения составляет 4–7% его объема. При образовании пор внутри камня создается разрежение, под влиянием которого они заполняются водой или воздухом, в зависимости от условий твердения. Контракция для обычных портландцементов после 28 суточного твердения составляет 6–8 л на 100 кг цемента, т. е. в 1 м³ бетона с расходом вяжущего 250 кг/м³ образуется около 20 л внутренних контракционных пор. Каждому минералу свойственна определенная величина контракции (рис. 4).

Самая большая контракция происходит при гидратации C_3A и может стать причиной разрушения цементного камня. Двухводный гипс, добавляемый при помолке клинкера, выравнивает контракцию, так как образование этtringита из C_3A , гипса и воды сопровождается незначительной контракцией (6,14%).

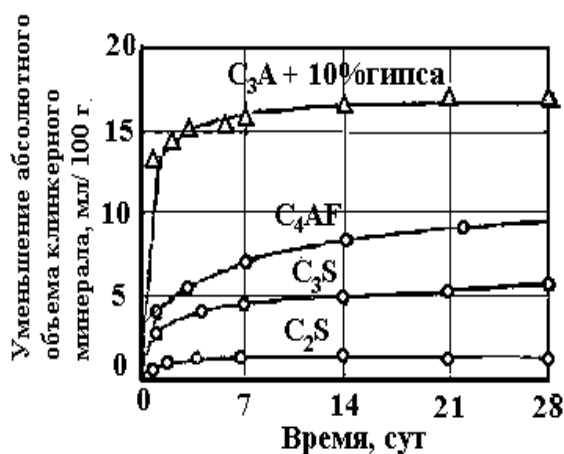


Рис. 4. Контракция клинкерных минералов в системе «клинкерный минерал–вода» (мл на 100 г минерала)

При увеличении отношения В/Ц от 0,25 до 0,8 контракция без существенного изменения внешних размеров системы возможна лишь при заполнении пор, ранее заполненных водой, твердым веществом гидратированного цемента. Эти явления обуславливают повышение плотности, водонепроницаемости цементного камня, а также его стойкости против действия

Согласно современным взглядам, цементное тесто, представляющее вначале пластичную смесь клинкерных частичек, воды и небольшого количества вовлеченного воздуха, в результате твердения превращается в прочный цементный камень, являющийся трехфазовой системой (твердая фаза – вода – воздух) и характеризующийся капиллярно-пористым строением.

Структура твердеющего цементного камня состоит из:

– твердой фазы, включающей гель гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, обладающих свойствами коллоидов, относительно крупные кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и этtringита, а также непрореагировавшие зерна клинкера, содержание которых уменьшается по мере гидратации цемента;

– пор, которые, в свою очередь, подразделяются на:

– поры геля размером менее $1000 \text{ \AA}$;

– капиллярные поры размером от $1000 \text{ \AA}$ до $10,0 \text{ мкм}$, расположенные между агрегатами частиц геля;

– воздушные поры и пустоты (от 50 мкм до 2 мм) – полости, заполненные воздухом, засосанным в цементное тесто вследствие разряжения, вызванного контракцией, а также за счет воздухововлечения при изготовлении и укладке или при введении специальных воздухововлекающих веществ.

Общая пористость цементного камня зависит от значения В/Ц. С увеличением В/Ц от 0,35 до 0,7 пористость будет составлять от 25 до 50 % общего объема затвердевшего цемента, а гидравлический радиус пор достигает при этом от $3,4$ до $225 \text{ \AA}$. Мелкие поры представляют собой промежутки между частицами геля, крупные – между агрегатами этих частиц.

Цементный камень, таким образом, следует рассматривать как конгломерат, состоящий из геля, частиц крупнее, чем гель, кристаллических новообразований из непрореагировавшего клинкера с экранирующими гелевыми пленками и пор – гелевых, капиллярных, воздушных, а также пустот, заполненных воздухом или водой.

Вода, на которой был затворен цемент и сформирован цементный камень, подразделяется на три вида. Это связанная в химические новообразования – «твердая», адсорбированная частицами цементного геля, находящаяся в тонких капиллярах, и вода, содержащаяся в крупных порах и пустотах цементного камня, – «свободная вода».

Вода геля не может участвовать в дальнейшей гидратации цемента, так как не может преодолеть значительные адсорбционные силы связи с гелевыми частицами (рис. 5).

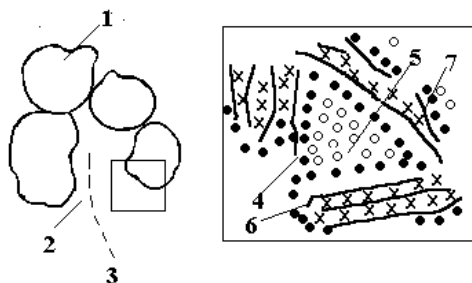


Рис. 5. Слоистое строение геля C-S-H

(модель Фельдмана и Середы):

- 1— частица геля; 2, 4— узкий проход; 3— пора между частицами геля; 5— внутрикристаллитная пора; 6— межплоскостная пора; 7—

Вода геля замерзает при очень низкой температуре (по некоторым данным -78°C) и не переходит в лед при сильных морозах, а следовательно, не влияет на морозостойкость цементного камня. Часть воды затворения, не уместившаяся в порах геля, располагается вне его, образуя капиллярные поры. Последние доступны для воды в обычных условиях насыщения. При значительном объеме капиллярных пор, пронизывающих цементный камень, бетон имеет низкую морозостойкость, плохо

В настоящее время основные химические процессы, происходящие при превращении цементного порошка в быстротвердеющий искусственный камень, изучены достаточно полно и в отношении состава гидратных фаз достигнута удовлетворительная ясность. Однако механизм образования новых фаз и формирования физической структуры твердеющего цементного камня все еще остается предметом дискуссий между сторонниками растворной (жидкофазовой) и твердофазовой концепций.

Основы обоих направлений были заложены еще Ле-Шателье и Михаэлисом, предполагавшими соответственно, что гидратная фаза образуется либо через раствор, либо путем непосредственного проникновения воды в поверхностные слои вяжущего.

При этом первоначальным предметом дискуссий служил кристаллический или коллоидный характер новообразований, в связи с чем гипотезы получили соответственно названия кристаллизационной и коллоидно-химической.

По кристаллизационной гипотезе Ле-Шателье вяжущее, растворяясь в воде, образует гидратные соединения, которые имеют меньшую растворимость, чем исходное вещество. Из возникшего

пересыщенного раствора кристаллизуются новообразования, которые, срастаясь друг с другом, вызывают схватывание и твердение портландцемента.

По коллоидно-химической гипотезе Михаэлиса твердение портландцемента обусловлено образованием гелеобразной массы гидросиликатов кальция, которые возникают вследствие присоединения воды к исходному веществу без его растворения. Гелеобразная масса склеивает частицы вяжущего и заполнителя, причем вначале происходит взаимодействие частиц цемента с водой по поверхности зерен. С течением времени протекает гидратация более глубоких слоев зерен цемента, которые, отсасывая воду из геля, вызывают его уплотнение и отвердевание.

Согласно гипотезе А.А. Байкова, процесс твердения цемента можно разбить на три периода.

В первый, подготовительный период образуется насыщенный по отношению к продуктам гидратации раствор. Во втором периоде – коллоидации происходит образование гелеобразных масс путем непосредственного присоединения воды к исходному продукту, минуя стадию растворения, т. е. топохимически. В третий период – кристаллизации коллоидные частицы перекристаллизуются в большие кристаллы и образуют сrostок, что сопровождается твердением системы и ростом прочности. Все эти периоды протекают не строго последовательно один за другим, а налагаются друг на друга. Например, в твердеющем несколько лет цементном камне процесс растворения и кристаллизации отдельных фаз может протекать одновременно с образованием гелей.

Реакции гидратации клинкерных минералов протекают одновременно по всей поверхности контакта зерен с водой. Механизм и скорость протекания этих реакций, а также формирование физической структуры твердеющего цементного камня зависят от целого ряда факторов: дисперсности цемента, количества воды в системе, температурно-влажностного режима и т. д.

Структура и физико-химические свойства затвердевшего цементного камня во многом определяются количеством и качеством новообразований, объемом и размером пор, степенью гидратации исходного цемента и другими факторами.

При затворении цементного порошка водой начинают идти реакции растворения кристаллических фаз цемента, в результате чего вода насыщается ионами Ca^{2+} , SO_4^{2-} , OH^- , K^+ , Na^+ , а также небольшим

количеством ионов кремния, алюминия и железа. Наиболее активно взаимодействуют с водой поверхности кристаллов, имеющие дефекты, полученные при помоле или резком охлаждении клинкера.

За счет интенсивной гидратации C_3S раствор быстро насыщается и пересыщается по отношению к $Ca(OH)_2$. Снижению растворимости $Ca(OH)_2$ способствует появление в жидкой фазе щелочей и повышение температуры среды за счет выделяющегося тепла гидратации. В результате уже через 10 мин гидратации в растворе появляются зародыши мелких кристаллов гидроксида кальция.

Одновременно с гидролизом C_3S начинает гидратироваться C_3A , образуя гидроалюминаты кальция. Появление в системе ионов Al^{3+} вызывает коагуляцию образовавшихся коллоидных растворов, ускоряя схватывание цемента. Наличие в растворе повышенного количества $CaSO_4$ препятствует этому процессу. Примерно через 2 мин после затворения на поверхности зерен C_3A и C_4AF кристаллизуется труднорастворимый этtringит, образующий плотную оболочку из коротких призм и удлиненных игл, растущих по направлению к гидратирующимся зернам C_3A . Выведение из раствора ионов алюминия замедляет коагуляцию и схватывание цемента.

Образование на поверхности C_3S и C_2S плотной гелевидной оболочки из продуктов гидратации замедляет активность их взаимодействия с водой. Гель имеет переменный состав, отвечающий формуле C_2SH_2 , который устойчив только в растворах, насыщенных и пересыщенных по отношению к $Ca(OH)_2$. При снижении концентрации извести он переходит в менее основное соединение типа $CSH(B)$. Частицы геля, имеющие первоначально игольчатую или волокнистую форму, с течением времени растут, ветвятся, становятся древовидными, собирая частицы геля в агрегаты. Тонкие слои геля получают и между кристалликами $Ca(OH)_2$, образуя с ним сrostок, упрочняющий цементное тесто. Сцепляясь с непрореагировавшими частицами цемента, новообразования создают пространственную сетку, связанную как силами Ван-дер-Ваальса, так и переплетением гидратных оболочек воды, адсорбированной частицами цемента. Хотя прочность первичной структуры невелика, подвижность твердых частиц снижается, и цементное тесто загустевает – схватывается.

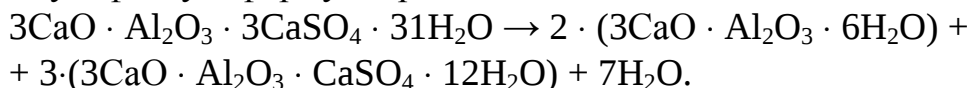
Образовавшиеся на поверхности клинкерных минералов пленки с течением времени разрушаются в связи с появлением внутренних напряжений, возникающих в них при быстрой кристаллизации

новообразований, а также за счет тепловыделения вследствие гидратации минералов.

Некоторые авторы полагают, что разрыв оболочки, (представляющего собой полупроницаемую мембрану) может происходить и за счет осмотического давления, развивающегося под ней. При разрыве оболочки вода вновь поступает к незащищенной поверхности клинкерных минералов, гидратируя их. Процесс продолжается до нового насыщения раствора продуктами гидратации и интенсивного образования кристаллогидратов, которые частично откладываются на поверхности материнского зерна, образуя новую пленку, а частично переходят в раствор и идут на обрастание сформированного в первый период каркаса. Обрастание каркаса и увеличение контактов срастания приводит, с одной стороны, к повышению прочности, а с другой – к развитию внутренних напряжений. Внутренние напряжения могут быть значительными и служить причиной сбросов прочности и образования микротрещин в структуре камня.

Повторное образование пленок на поверхности гидратирующихся зерен придает процессу гидратации цемента пульсирующий характер.

Реакция образования этtringита в твердеющем цементном камне обычно заканчивается через 24–48 ч после затворения. В это время в твердеющем цементе содержится еще большее количество непрореагировавших с водой зерен C_3A и C_4AF . Отсутствие $CaSO_4$ в растворе приводит к перекристаллизации этtringита в моносulfатную форму по реакции



Односulfатная форма гидросulfоалюмината кальция имеет меньшую прочность, чем этtringит, а выделяющаяся вода увеличивает пористость цементного камня. Однако в избытке гипс (более 4–5%) вводить в цемент нельзя, так как длительное образование этtringита в затвердевшем цементном камне приводит к его расширению и разрушению.

Образование тонкодисперсных гелей вместо крупных кристаллов минералов клинкера сопровождается увеличением поверхности системы. Так, при удельной поверхности цемента 3000–4500 см²/г при гидратации поверхность твердой фазы увеличивается в 100–200 раз, при этом резко возрастает клеящая способность цементного теста.

Однако при пересушке удельная поверхность геля заметно уменьшается (табл. 14).

Таблица 14

Влияние воздушно-влажностного режима на удельную поверхность твердой фазы цементного теста

Относительная влажность, %	Удельная поверхность твердой фазы, см ² /г
100	70800
50	33000
12	18900

Укрупненные новообразования не только ухудшают клеящую способность цемента, но и повышают его хрупкость. Учитывая это, нельзя допускать пересушки цементного камня при твердении. Поэтому при сухой и жаркой погоде при твердении бетона на воздухе его необходимо поливать водой.

Дальнейшее твердение цементного камня протекает за счет постепенной гидратации клинкерных минералов. Этот процесс зависит от скорости диффузии молекул воды к поверхности негидратированных зерен клинкера сквозь все более плотные оболочки новообразований.

Образование плотных оболочек на поверхности клинкерных минералов приводит к их неполной гидратации. При полной гидратации цемента количество гидратной воды должно достигать 25%. Однако после 6 месяцев твердения портландцемента ее содержится только 10%, а к одному году – 12–14%. Неполная гидратация не дает возможности в полной мере использовать клеящие возможности вяжущего.

Важнейшим фактором, определяющим скорость реакции между цементом и водой, а следовательно, оказывающим существенное влияние на многие свойства цементного теста, раствора и бетона, является тонкость помола цемента. Например, при увеличении тонкости помола повышается прочность, водонепроницаемость и морозостойкость цементного камня, снижается водоотделение и другие виды расслоения бетона. Однако два цемента одного состава,

имеющие близкую удельную поверхность, могут значительно различаться по прочности.

В табл. 15 приводятся данные о влиянии зернового состава цемента на прочность растворных образцов из одного и того же клинкера, размолотого в первом случае в открытом цикле без воздушной сепарации, а во втором – помолем в замкнутом цикле.

Таблица 15

Влияние зернового состава цемента на прочность растворных образцов в раннем возрасте

Показатели	Прочность, МПа, при помоле в открытом цикле	Прочность, МПа, при помоле в замкнутом цикле
Удельная поверхность, см ² /г*		
Средний зерновой состав (менее 75 мкм)	2500/2950	2580/2830
Прочность при растяжении, МПа:	32,8	40,2
через 1 сут	2,38	1,95
через 3 сут	2,94	2,80

*Удельная поверхность замерена в числителе по методу Вагнера, в знаменателе – по методу Даля.

Различный зерновой состав цементов оказывает значительное влияние на прочность цементного камня, особенно фракций меньше 75 мкм. Чем меньше размеры частиц и чем больше удельная поверхность этой фракции, тем выше прочность и пластичность цемента, тем ниже водоотделение. Колебания в размерах частиц между 75 и 45 мкм не столь велики и мало отражаются на качестве цемента.

Цементы заводского помола (2500–3000 см²/г) содержат свыше 30% частиц размером 30 мкм и более, которые гидратируются лишь с поверхности и практически не участвуют в формировании прочности цемента. Ядра зерен цемента размером 60 мкм и более годами могут оставаться непрогидратированными.

Учитывая это, В.Н. Юнг ввел представление о цементном камне как о микробетоне, состоящем из гелевидных и кристаллических новообразований и многочисленных включений в виде негидратированных зерен клинкера, играющих роль мелкого

заполнителя. Даже после двукратного измельчения цементного раствора, твердеющего последовательно по трое суток, в вяжущем сохраняются зерна, способные к гидратации и твердению (табл. 16) Для более полного использования клинкерных минералов в последние годы стали широко применять тонкомолотые цементы с удельной поверхностью $4500 \text{ см}^2/\text{г}$ и более. Использование таких цементов на практике влечет повышение водопотребности для их смачивания, а это приводит впоследствии к увеличению пористости и ухудшению эксплуатационных свойств готовых изделий. Поэтому такие цементы должны использоваться только с пластифицирующими добавками.

Таблица 16

Влияние неполной гидратации на прочность цемента (по Ли)

Время твердения, сут	Прочность при сжатии, МПа		
	Исходного раствора	После 3 суточного твердения и измельчения	После 3 суточного твердения и повторного измельчения
3	22,2	6,6	1,8
7	27,6	9,2	2,5
28	42,0	12,9	8,5

Очень тонкий помол цемента вызывает перерасход электроэнергии на его производство, быстрый износ бронефутеровки мельницы и мелющих тел, резко повышает себестоимость получаемого цемента. Но, с другой стороны, грубый помол цемента ухудшает его строительно-технические свойства, снижая прочностные показатели.

Тонкость помола для портландцемента должна быть такой, чтобы через контрольное сито № 008 проходило не менее 85% просеиваемой массы порошка цемента. Удельная поверхность портландцемента, определенная по методу воздухопроницаемости, составляет для рядового портландцемента $2500\text{--}4500 \text{ см}^2/\text{г}$ при остатке на сите № 008 7–13% и $3500\text{--}4500 \text{ см}^2/\text{г}$ при остатке на контрольном сите 4–7%.

Для обычных портландцементов нарастание прочности по времени протекает неравномерно: на третьи сутки она достигает 25–40%, на седьмые – 57–69% в зависимости от марки цемента. В последующий период рост прочности замедляется, и на 28 сутки цемент набирает

марочную прочность. С течением времени прочность цементного камня продолжает расти и может в 1,5–3 раза превышать марочную.

На прочность и интенсивность ее роста влияет и такой фактор, как длительность хранения портландцемента на складах после изготовления. При длительном хранении на цемент воздействуют пары воды и CO_2 , содержащиеся в воздухе, в результате чего на поверхности частичек цемента образуются гидратные соединения и CaCO_3 , обуславливающие снижение прочности на 15–20% через 3 месяца и на 20–30% и больше через 6 месяцев.

Прочность цементного камня во многом определяется его минералогическим составом, так как отдельные клинкерные минералы набирают прочность по-разному (табл. 17).

Таблица 17

**Прочность образцов на основе клинкерных минералов
(по Ю.М. Бутту)**

Минерал	Прочность при сжатии, МПа в возрасте, сут				
	3	7	28	90	180
C_3S	24,7	31,6	43,0	53,8	59,0
C_2S	0,5	1,4	3,5	4,3	11,5
C_3A	7,7	8,3	7,2	9,6	6,6
C_4AF	11,7	12,4	14,7	18,5	27,4

Тепловлажностная обработка ускоряет процессы гидратации и твердения цемента. Однако при этом образуются более закристаллизованные частицы, которые, откладываясь на поверхности клинкерных минералов, мешают дальнейшей их гидратации. Прочность пропаренных изделий на основе цемента на 15–20 % ниже прочности аналогичных изделий, твердеющих во влажно-воздушных условиях в течение 28 суток и более, и практически не изменяется во времени.

Введение в состав твердеющих клинкерных минералов кварцевого песка и применение гидротермальной обработки изменяют кинетику набора прочности (табл. 18).

Таблица 18

**Прочность цементных растворов (1:3) на различных
клинкерных минералах в зависимости от условий твердения**

Клинкерный	Прочность при сжатии, МПа
------------	---------------------------

минерал	Твердение во влажно-воздушных условиях в течение, сут		Твердение при гидротермальной обработке при давлении 0,8 МПа в течение, ч	
	7	28	8	64
C ₃ S	26	34,5	29,5	44
C ₂ S	2,7	15,8	23,0	30,2
C ₃ A	2,1	3,3	2,9	разрушение
C ₄ AF	24,8	37,3	15,0	38,0

При пониженных температурах (0–8°C) скорость гидратации и рост прочности портландцемента замедляются. Причем чем меньше активность цемента и больше водоцементное отношение, тем медленнее идут процессы твердения при пониженных температурах. Поэтому при бетонировании в зимнее время рекомендуется применять быстротвердеющие высокоактивные цементы, содержащие C₃S – 60, C₃A – 10–13, C₄AF – 5–10 и гипса до 5–7% при тонкости помола до 4000–5000 см²/г.

Именно благодаря высокому содержанию C₃S и C₃A достигается большее тепловыделение, что дает возможность в присутствии ускорителей твердения в летнее время исключить тепловлажностную обработку, на которую в среднем затрачивается примерно 0,3 Гкал/м³ бетона.

Примерное тепловыделение в разные сроки твердения можно подсчитать по коэффициентам, характеризующим долю участия клинкерных минералов в этом процессе, из выражения

$$Q = a C_3S + b C_2S + c C_3S + d C_4AF,$$

где Q – тепловыделение цемента за время твердения, кДж/кг; C₃S, C₂S, C₃S, C₄A – расчетное содержание соответствующих минералов, %; a, b, c, d – экспериментально установленные коэффициенты, характеризующие долю участия соответствующих минералов, кДж/кг (табл. 19).

Таблица 19

**Теплота гидратации клинкерных минералов
(по данным Кинда В.А. и Окорокова С.Д.)**

Минералы	Теплота гидратации, кДж/кг, при гидратации в течение, сут				
	3	7	28	90	180
C ₃ S	407	462	486	520	567

C ₂ S	63	105	168	197	231
C ₃ A	592	663	877	932	1029
C ₄ AF	186	285	378	415	—

Цементы с повышенным содержанием стеклофазы выделяют больше тепла, чем цементы из медленно охлажденного клинкера. Повышение тонкости помола цемента и применение добавок – ускорителей твердения способствуют повышению скорости, а замедлители твердения – снижают тепловыделение.

Тепловыделение начинается: сразу после затворения порошка цемента водой, потом оно уменьшается, а затем снова возрастает в соответствии с прерывистым характером гидратации портландцемента.

С увеличением содержания цемента в растворе или бетоне тепловыделение возрастает почти линейно в зависимости от качества алита и C₃A, а также с повышением В/Ц. Интенсивность роста прочности и тепловыделения портландцемента зависит от одних и тех же факторов, поэтому все мероприятия, ускоряющие гидратацию цемента, вызывают увеличение тепловыделения и возрастание прочности. Г.И. Горчаков для приближенной оценки тепловыделения предложил использовать эмпирическую формулу, связывающую тепловыделение и прочность цемента:

$$Q_7 = r R_7 21_{13},$$

где Q_7 – тепловыделение цемента за первые 7 сут; r – коэффициент; R_7 – 7 суточная активность цемента.

Интенсификации процессов твердения цементов при пониженных температурах способствует введение в них вместе с водой затворения добавок-ускорителей, в частности хлористого кальция или натрия.

Скорость гидратации и интенсивность набора прочности цементом, а также ряд его эксплуатационных свойств можно направленно регулировать с помощью специальных добавок, представляющих собой вещества, отличные от воды, заполнителей и цемента, которые используются либо как самостоятельный компонент, либо вводятся при перемешивании.

Широкие возможности направленного регулирования свойств изделий на основе цемента с помощью химических добавок привели к тому, что доля бетона, в котором используются добавки, в

технически развитых странах достигла в последнее время почти 100%.

В настоящее время существует множество добавок различного состава, что затрудняет их классификацию, использование в технологии производства строительных изделий и конструкций. Наиболее распространена классификация по действию, оказываемому добавкой на цементное тесто и бетон.

Американским стандартом добавки классифицированы следующим образом: химические, или водорастворимые, воздухововлекающие, пуццолановые, смешанные, такие, как разжижители, окрашивающие, флокулирующие, ингибиторы коррозии и т. д.

В свою очередь, химические добавки разделяют на 5 групп: тип А – понижающие водопотребность; тип С – ускорители; тип Д – понижающие водопотребность и замедлители; тип Е – понижающие водопотребность и ускорители. Такое деление на классы является весьма условным, так как в зависимости от концентрации в бетонной смеси одна и та же добавка может оказывать прямо противоположное действие. Например, при малой концентрации ускорять, а при большой – замедлять процессы твердения. Учитывая это, В.Б. Ратинов классифицировал добавки по механизму их действия на различные составляющие вяжущего и разделил на четыре класса.

Первый – добавки, изменяющие растворимость вяжущих веществ и не вступающие с ними в химическую реакцию. Второй – добавки, реагирующие с вяжущими с образованием труднорастворимых или малодиссоциирующих соединений. Третий – добавки, представляющие собой готовые центры кристаллизации. Четвертый – добавки, адсорбирующиеся на зернах вяжущих. Примером добавок первого класса являются такие распространенные ускорители твердения, как азотнокислый кальций и сернокислый натрий. Эти добавки увеличивают скорость кристаллизации новообразований и ускоряют твердение портландцемента.

Добавки второго класса (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2CO_3 , CaSO_4 , CaCl_2 , NaF) взаимодействуют с известью, выделяющейся при гидратации цемента, образуют труднорастворимые соединения, которые откладываются в порах вяжущего, уплотняя и упрочняя цементный камень. Добавки третьего класса целесообразно применять, когда лимитирующей стадией процесса твердения является кристаллизация. В отличие от добавок первого-третьего классов, ускоряющих

схватывание и нормальное твердение бетона, добавки четвертого класса замедляют твердение. Однако нередко это их влияние оказывается побочным, главная задача таких добавок – пластификация, а в ряде случаев – гидрофобизация и воздухововлечение.

В качестве таких добавок при помоле клинкера вводят 0,15–0,25% ССБ, СНВ, мылонафт, кремнийорганические жидкости ГКЖ-10, ГКЖ-94 и др.

1.4.3. Быстротвердеющий и высокопрочный портландцемент

Для получения преднапряженных бетонов высоких марок, изделий и конструкций из железобетона без тепловлажностной обработки, эффективного возведения зданий и сооружений из сборного и монолитного железобетона, заделки швов и стыков при производстве аварийно-ремонтных и других видов работ необходимо применять цементы, обладающие быстрыми темпами нарастания прочности в первые 1–3 сут твердения и имеющие высокие ее значения в более поздние сроки.

Согласно ГОСТ 10178-85, быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) с минеральными добавками до 20% (ПЦ-Д-20-Б) и без них (ПЦ-Д-0 и ПЦ-Б) марок 400 и 500 должен иметь в возрасте 3 сут предел прочности (табл. 20) при сжатии соответственно не менее 25 и 28 МПа, а на изгиб не менее 4 и 4,5 МПа. Высокопрочные цементы (ПЦ-ВП) марок 550, 600 и выше обладают высокой прочностью и в начальные сроки твердения. Наряду с ПЦ-Б и ПЦ-ВП выпускаются особобыстротвердеющие цементы (ПЦ-ОБ), для которых нормируется прочность в возрасте 1 сут и раньше. Научные основы получения таких цементов заложены работами В.Н. Юнга, С.М. Рояка, И.В. Кравченко, С.Д. Огорокова, Л.Д. Ершова, Т.В. Кузнецовой, которые установили значение многих параметров, влияющих на прочность цементного камня.

Таблица 20

Требования к маркам БТЦ по ГОСТ 10178-85

Марка цемента	Предел прочности, МПа, (кГс/см ²), в возрасте, сут
---------------	--

	3	28	3	28
	при изгибе		при сжатии	
400	4(40)	5,5(55)	25(250)	40(400)
500	4,5(45)	6(60)	28(280)	50(500)

Для получения ПЦ-Б и ПЦ-ВП клинкер должен содержать не менее 60–65% алита, что обеспечивает быструю скорость гидратации и нарастания прочности цементного камня в начальные сроки твердения. Кроме этого, для обеспечения интенсивного роста прочности в первые часы твердения клинкер должен содержать примерно 8% C_3A . Микроструктура клинкера должна быть равномерно зернистой, мелкокристаллической. Оптимальный размер кристаллов алита составляет 20–40 мкм. Желательный фазовый состав и микроструктура клинкера достигается следующими технологическими приемами. Коэффициент насыщения сырьевой смеси должен быть в пределах 0,9–0,92. Содержание щелочей не должно превышать 0,5%, а MgO – 4%, так как в их присутствии кристаллы C_3S приобретают неправильную форму. Сырьевая смесь для производства БТЦ должна быть измельчена значительно тоньше по сравнению с обычной портландцементной смесью (остатка на сите № 02 не должно быть, а на сите № 008 не более 2–3%). Высокие требования к корректировке и гомогенизации смеси привели к тому, что в большинстве случаев быстротвердеющие и высокопрочные цементы производятся по мокрому способу, обеспечивающему более высокую однородность сырьевой смеси. Для ускорения клинкерообразования в сырьевую смесь желательно вводить 0,5–1% минерализатора – фторида или кремнефторида Na , Ca , Mg и др. Обжигают клинкер при более высокой температуре (на 50–70°C) во вращающихся печах с короткой зоной спекания, максимально приближенной к горячей головке печи. Клинкер с температурой 1200–1300°C резко охлаждают воздухом до 700–800°C. Резкое охлаждение предотвращает распад алита и возникновение вторичного белита, а также формирование в стеклофазе значительного количества структурных фрагментов, близких по составу C_3A , C_4AF , C_2S . Кроме этого, термический удар приводит к возникновению в клинкерных зернах микротрещин, что в дальнейшем облегчает помол клинкера.

Ранняя повышенная прочность ПЦ-ВП и ПЦ-Б в значительной степени обусловлена как минералогическим составом, так и повышенной тонкостью помола. Для повышения скорости гидратации клинкерных минералов в ПЦ-ВЦ и ПЦ-Б тонкость помола цемента производят до остатка на сите № 008 не более 3–8%, или удельной поверхности 3500–4500 см²/г. Чем больше в цементе частиц фракции меньше 10 мкм, тем быстрее идет набор прочности и цемент приобретает свойства ПЦ-Б. В цементе, в котором преобладают зерна размером менее 30 мкм (более 75%), будут проявляться свойства ПЦ-ВП. Поскольку у быстротвердеющих цементов ввиду большой дисперсности сокращается индукционный период структурообразования клинкерных минералов, особенно алюминатов и алюмоферитов, сокращаются и сроки схватывания. Поэтому при помоле допустимо увеличение гипса до 4–5% (по SO₃).

При помоле могут вводиться активные минеральные добавки и шлак. В ПЦ-Д20-Б обычно вводят 6–15% активных минеральных добавок или до 20% гранулированного доменного шлака. Содержащийся в добавке активный кремнезем связывает известь, выделяющуюся при гидратации, в результате чего темп набора прочности ускоряется. Постепенно гель, образующийся в процессе взаимодействия Ca(OH)₂ с SiO₂, формируется в нитевидные кристаллы, врастающие в поры и капилляры, что также упрочняет структуру цементного камня и увеличивает его плотность и трещиностойкость. Минеральные добавки, введенные в ПЦ-ВП и ПЦ-Б, снижают себестоимость этих цементов за счет уменьшения расхода клинкера.

В последние годы появились сообщения о цементах с очень высокой начальной скоростью твердения. Такой цемент называют цементом с регулируемыми сроками схватывания. Он представляет собой портландцемент, модифицированный 5–30%-ными специальными добавками. В их состав входит значительное количество соединений с общей формулой $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2$, где X – F, Cl, Br, I. Наиболее перспективно соединение $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$. Этот цемент получают введением CaF₂ в сырьевую смесь с повышенным содержанием глинозема и последующим обжигом при 1300–1400⁰С и помолом. Важнейшими фазами фторсодержащего сверхбыстротвердеющего цемента (СБТЦ) являются алит 50–60% и C₁₁A₇CaF₂ 5–30%. Его высокая ранняя прочность обеспечивается

быстрым образованием этtringита, который появляется уже через один час гидратации цемента. Моносульфатная форма сульфоалюмината кальция образуется через 2–6 ч, а C-S-H в форме геля – через 1–16 ч. Алит в пастах из этого цемента уже через одни сутки гидратируется на 65–70%, а к 7 сут – на 80–95%. Предполагается, что фторид кальция с гидроксидом алюминия образует соединение $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$. Обладая ускоренными темпами твердения, гидрогалогеналюминатный цемент имеет короткие сроки схватывания (начало 10–20 мин, а конец – через 20–40 мин), что затрудняет его использование. Для управления сроками схватывания такого цемента используют лимонную кислоту, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , лигносульфаты кальция. Введение этих добавок не только позволяет регулировать сроки схватывания, но и повышает прочность цементного камня.

Теплота гидратации галогеносодержащего цемента при В/Ц = 0,4 достигает 163 кДж/кг через 3 ч и 368 кДж/кг через 7 сут. Поэтому этот цемент может успешно применяться при зимнем бетонировании. Повышенная морозостойкость, сульфатостойкость, высокая ранняя прочность делает этот цемент перспективным при производстве сборных конструкций, устройстве взлетно-посадочных полос аэродромов, ремонтных работах.

Алинитовый цемент (АЦ), разработанный Б.И. Нудельманом, получают обжигом при 1100–1200⁰С сырьевой смеси, в которую вводят 8–10% CaCl_2 . Основной фазой является алинит $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaCl}_2$ (50–70%), маенит C_{12}A_7 , белит и некоторые другие.

Вследствие дефицитности высококачественного сырья для производства быстротвердеющих и высокопрочных цемента в последние годы широко применяется модифицирование обычных портландцементов специальными добавками (табл. 21).

Таблица 21

Основные свойства быстротвердеющих цемента

Название цемента	Разработчик	Основные свойства	Технологические требования и особенности
1	2	3	4
БТЦ	НИИ Цемент (г. Москва)	Рсж. 3 сут=28 МПа. Прочность в односуточном возрасте после пропаривания по режиму 3+2+2 ч – не менее 26 МПа	Необходимо использовать высококачественное, бесщелочное сырье. Сложность обжига и охлаждения клинкера
ОБТЦ	—//—	Рсж. 1 сут 20–25 МПа. Рсж. 3 сут 40 МПа. Рсж. 28 сут 60 МПа.	Содержание C_3S не менее 65–68 %, C_3A – до 8%. Повышенная тонкость помола $S_{уд} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$. Склонность к ложному схватыванию. Хранение – не более 25 сут.
СБТЦ	—//—	Рсж. Через 6 ч 14–20 МПа, Рсж. 28 сут=40 МПа	Необходимость использования в качестве сырьевых компонентов высокоалюминатного сырья и CaF_2 или $CaCl_2$. Чрезмерно быстрое схватывание цемента
«Бесолит»	РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва)	Рсж. 28 сут=40 МПа Рсж. Через 12 ч 28 МПа	Необходимость использования бокситов в качестве исходного сырья. Чрезмерно быстрое схватывание
«Онода Экспант» (добавка к портландцементу)	Фирма «Онода Экспант» Япония.	Рсж. 1 сут=20–28 МПа. Обладает расширяющими и напрягающими свойствами	Неравномерность изменения объема у цемента. Необходимость использования высокоалюминатного сырья

Окончание таблицы 21

1	2	3	4
Денка CSA (добавка к портланд цементу)	США фирма «Denka CSA»	Сведения о свойствах отсутствуют. Предположительно они близки к свойствам цемента с добавкой «Онода Экспант»	—//—
Сульфосили- катный (ССЦ)	НТУУ (КПИ) (г. Киев)	Рсж. 3 сут=19–22 МПа, Рсж. 28 сут=36–46 МПа	Необходимость применения каолина или сиштофа
Сульфоалюмин- атный силикатный (САС)	ТХТИ (г.Ташкент)	Рсж. 28 сут = 40 МПа. Обладает расширяющими свойствами при использовании в качестве добавки в возрасте 7 суток повышает прочность при сжатии в 1,3 раза, а в 28 сут – в 1,7 раза	Необходимость применения каолина. Быстрое схватывание цемента
ВНВ	НИИЦемент (г. Москва)	Рсж. 1 сут=20–25 МПа	Высокая стоимость и дефицитность суперпластификаторов, повышенная тонина помола цемента (5000 см ² /г). Ограниченные сроки хранения
Крент-продукт кислотной экстракции глинозема из каолина-(САСП)	Цементный завод (г.Новорос- сийск)	Рсж. 1 сут – 13-20 МПа Рсж. 3 сут – 25-30 МПа Рсж. 28 сут – 50 МПа. Не дает усадки	Необходимость применения каолина. Измельчение цемента до 4000 см ² /г

1.4.4. Сульфатостойкий портландцемент

Такой цемент получают на основе клинкера строго нормированного состава и применяют для изготовления бетонных и железобетонных конструкций, работающих в условиях воздействия агрессивных сульфатных сред.

Цементная промышленность выпускает следующие виды сульфатостойкого цемента: сульфатостойкий портландцемент (ССПЦ), сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками, сульфатостойкий шлакопортландцемент (ССШПЦ), пуццолановый портландцемент (ППЦ).

Для сульфатостойких портландцементов ограничивается содержание отдельных клинкерных минералов (табл. 22) и количество вводимых минеральных добавок (табл. 23).

Жесткие требования к минералогическому составу сульфатостойких портландцементов объясняются тем, что трехкальциевый алюминат может взаимодействовать с сульфатами, находящимися в окружающей среде, с образованием гидросульфоалюмината кальция, что вызывает разрушение цементного камня. В сульфатостойких цементах, содержащих не более 5% C_3A , большая часть его связывается в первые часы твердения гипсом, вводимым при помоле. Оставшееся незначительное количество несвязанного трехкальциевого алюмината кальция при сульфатной коррозии образует очень малое количество гидросульфоалюмината кальция, который распределяется в порах бетона, не вызывая опасных внутренних напряжений.

Ограничение содержания C_3S в сульфатостойких цементах вызвано тем, что выделяющийся при его гидролизе гидроксид кальция, взаимодействуя с сульфат-ионом агрессивной среды, образует двуводный гипс, кристаллизация которого вызывает разрушение бетона.

Так как C_3S и C_3A выделяют наибольшее количество тепла при гидратации, ограничение их содержания в сульфатостойких цементах дает возможность получить цемент с небольшой экзотермией при твердении. Низкая экзотермичность сульфатостойкого портландцемента позволяет использовать его в массивных бетонных сооружениях, работающих в условиях сульфатной агрессии.

Сульфатостойкие портландцементы изготавливают на основе клинкеров с относительно невысокими значениями глиноземистого модуля и коэффициента насыщения при повышенном силикатном модуле.

Быстрое охлаждение клинкера повышает сульфатостойкость цемента, так как в этом случае снижается количество кристаллического C_3A в системе и происходит фиксирование его в стеклофазе.

Сульфатостойкие цементы измельчают до относительно невысокой удельной поверхности (не более $3000 \text{ см}^2/\text{г}$). При измельчении могут вводиться пластифицирующие и гидрофобизирующие добавки, повышающие плотность и морозостойкость бетона.

Таблица 22

Минералогический состав клинкера для сульфатостойких портландцементов

Наименование минералов	Содержание минералов в клинкерах для производства, мас. %			
	Сульфатостойкого портландцемента	Сульфатостойкого портландцемента с минеральными добавками	Сульфатостойкого шлакопортландцемента	Пуццоланового портландцемента
Трехкальциевой силикат ($3CaOSiO_2$) Не более	50	не нормируется	не нормируется	не нормируется
Трехкальциевый алюминат ($3CaO \cdot Al_2O_3$) не более	5	5	8	8

Сумма трехкальциевого алюмината ($3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$) и четырекальциевого алюмоферрита ($4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$) не более	22	22	не нормируется	не нормируется
Содержание оксида магния (MgO) не более	5	5	5	5

Таблица 23

Вещественный состав сульфатостойких цементов

Наименование цемента	Содержание добавок в цементах, мас.%		
	Гранулированный доменный шлак или электротермофосфор- ный шлак, содержащий не более 8% Al_2O_3	Осадочного происхождения (кроме глиежа)	Прочие, включая глиежи
Сульфатостойкий портландцемент	Не допускается	Не допускается	Не допускаетс я
Сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками	10–20	5–10	Не допускается
Сульфатостойкий шлакопортландце мент	21–60	–	–
Пуццолановый портландцемент	–	20–30	25–40

1.4.5. Белый и цветные портландцементы

Обычный портландцемент имеет серую окраску вследствие наличия в сырье оксидов железа, марганца и титана. Для получения белого клинкера карбонатное сырье не должно содержать более 0,15–0,25 Fe_2O_3 , а глинистые компоненты не более 1% Fe_2O_3 , 0,015% MnO и 0,8% TiO_2 . Технологическая последовательность получения белого цемента такая же, как при производстве обычного портландцемента. Однако дробление и помол сырьевых материалов и клинкера производятся в агрегатах с базальтовой, фарфоровой, кремниевой, высокоглиноземистой, уралитовой футеровкой и мелющими телами. В связи с плохой спекаемостью сырьевой смеси белого цемента ($\text{KH}=0,88$, силикатный модуль более 3,5, глиноземистый модуль 10–15, т. е. в 10–20 раз выше, чем у обычного цемента) необходимо как можно тоньше измельчать сырьевой шлам. С целью ускорения процессов клинкерообразования и полного усвоения извести в сырьевую смесь вводят интенсификаторы помола типа соапстока и минерализаторы в количестве до 1% (CaF_2 , Na_2SiF_6 , фосфогипс), которые облегчают обжиг за счет увеличения количества жидкой фазы. Обжиг клинкера сильно затруднен из-за очень низкого содержания в сырьевой смеси Fe_2O_3 , снижающего температуру обжига. Жидкая фаза характеризуется повышенной вязкостью и коротким интервалом между плавлением и застыванием. Поэтому обжиг производится при температуре 1500–1600°C на беззольном топливе. Зону спекания футеруют периклазовым кирпичом. Несмотря на все применяемые меры, клинкер, выходящий из печи, имеет зеленоватый оттенок и требует отбеливания. В промышленности применяются два способа отбеливания. По первому способу клинкер сразу же после выхода из печи с температурой 1300°C резко охлаждают в бассейнах с водой и затем высушивают при температуре выше 300 °C.

По второму способу клинкер охлаждается в герметически закрытом барабанном холодильнике в слабовосстановительной среде от 1200 до 200°C. В атмосфере, содержащей менее 0,2% кислорода и более 5% CO , происходит перевод оксидов железа и марганца в соединения с более низкой валентностью, менее окрашивающие клинкер. Высокая эффективность отбеливания получается при проведении этого процесса в две ступени: вначале клинкер с температурой 1400°C в течение 1–2 мин охлаждается в конверторном

газе, а затем окончательно охлаждается в воде. Конверторный газ получают взаимодействием природного газа с водяным паром при температуре 900–1000°C по реакции



Образующиеся оксид углерода и водород являются очень сильными восстановителями – и эффект отбеливания усиливается.

Белый цемент выпускается двух марок – 400 и 500. Важным показателем белого цемента является степень его белизны. По степени белизны он подразделяется на 3 сорта с коэффициентом яркости соответственно 80, 70 и 68%. Коэффициент яркости определяют на фотометре ФМ-58 по отношению к белизне матового стекла МС-14 с коэффициентом яркости не менее 95%.

Цветные цементы получают двумя способами: совместным помолом белого клинкера с щелочестойкими пигментами и природными красковыми рудами в количестве от 5 до 10%, а также с некоторыми органическими веществами (до 3%) и помолом цветных клинкеров, цвет которых является результатом введения в сырьевую смесь хромофоров.

Для получения цветных цементов по первому способу применяют охру и железосодержащие пигменты для желтых, коричневых и красных цветов; сурик железный – для красных; оксид хрома, фталоцианидовый зеленый – для зеленых; сажу – для черных, ультрамарин и фталоцианидовый голубой – для голубых тонов. Недостатком первого способа окрашивания является некоторое снижение прочности цемента при больших дозировках.

Введение в сырьевую смесь хромофоров (от 0,5 до 1,5%) не только не снижает физико-механические свойства, а наоборот, они выполняют роль легирующих добавок, повышающих эксплуатационные свойства цемента. При введении в состав клинкера оксидов хрома, пероксида марганца, оксида кобальта получают цветные цементы соответственно зеленых, голубых и желтых тонов.

Белый и цветные портландцементы предназначены для внутренней и наружной отделки зданий, разделительных полос на автомагистралях, покрытий площадей, изготовления скульптур.

1.4.6. Тампонажные цементы

Тампонажный портландцемент (ТПЦ) представляет собой специальный вид портландцемента, предназначенный для тампонирования нефтяных и газовых скважин. Изготавливают его совместным помолом смеси, состоящей из портландцементного клинкера и гипса, взятых в таком количестве, какое необходимо для регулирования сроков схватывания и твердения цементного теста при тампонировании скважин. Тампонажный цемент выпускается по ГОСТ 1581-96 следующих типов:

- тип I – тампонажный портландцемент бездобавочный;
- тип I-G – тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,44;
- тип I-H – тампонажный портландцемент бездобавочный с нормированными требованиями при водоцементном отношении, равном 0,38;
- тип II – тампонажный портландцемент с минеральными добавками;
- тип III – тампонажный портландцемент со специальными добавками, регулирующими плотность цементного теста.

Кроме того, по плотности цементного теста цемент типа III подразделяют на облегченный (Об) и утяжеленный (Ут).

По температуре применения цементы типов I, II и III подразделяют на цементы, предназначенные для:

- низких и нормальных температур (15–50⁰С);
- повышенных температур (до 100⁰С);
- высоких (свыше 100⁰С);

По сульфатостойкости цементы подразделяют на:

а) типы I, II, III:

- обычный (требования по сульфатостойкости не предъявляют);
- сульфатостойкий (СС);

б) типы I-G и I-H:

- высокой сульфатостойкости (СС-1);
- умеренной сульфатостойкости (СС-2).

Тампонажный цемент маркируется следующим образом. Портландцемент тампонажный с минеральными добавками, сульфатостойкий для низких или нормальных температур – ПЦТ II-СС-50 ГОСТ 1581-96.

В табл. 24 приведены требования к физико-механическим показателям тампонажных цемента.

Тампонажный цемент должен содержать C_3S в пределах 48–65% в зависимости от типа. Количество трехкальциевого алюмината находится в пределах 3–8%. Сумма C_3A и четырехкальциевого алюмоферрита должна быть не более 22–24%. У тампонажных цемента нормируется прочность не при сжатии, а при изгибе, так как они работают в основном на изгиб.

Для регулирования свойств цемента при тампонировании горячих скважин вводят ЛСТ, хромпик, карбоксиметилцеллюлозу (Na-КМЦ). Для ускорения схватывания вводят соду кальцинированную.

При изготовлении тампонажных цемента можно добавлять активные минеральные добавки осадочного происхождения (до 12%), гранулированные доменные шлаки (до 20%) или кварцевый песок (до 10%).

Для улучшения процесса тампонирования в пластах с повышенным количеством трещин могут вводиться добавки с волокнистой структурой или способные набухать, уплотняя образующуюся структуру цементного камня.

Таблица 24

Физико- механические свойства тампонажных цемента

Наименование показателя	Значение для цемента при температурах применения				
	Низких и нормальных		Умеренных и повышенных		
	тип I, II	тип III-Об	тип I, II	тип III-Об	тип III-Ут
1. Прочность при изгибе, МПа, не менее, в возрасте 1 сут 2 сут	– 2,7	– 0,7	3,5 -	– 1,0	– 2,0
2. Тонкость помола (остаток на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613, не более: удельная поверхность, м ² /кг, не менее)	12,0 270	10,0 –	15,0 250	12,0 –	12,0 230
3. Водоотделение, мл, не более	8,0	7,5	8,7	7,5	10,0

4. Растекаемость цементного теста, мм, не менее для цемента непластифицированного	200	–	200	–	–
пластифицированного	220	–	220	–	–
5. Время загустевания до консистенции 30 Вc, мин, не менее	90	90	90	90	90

Волокнистые добавки, например 2-3% асбеста, забивают трещины и создают слой, который препятствует проникновению цементного раствора в трещины. При совместном помоле тампонажного цемента с 3–7% бентонитовой глины получают гельцемент. Этот цемент обладает повышенной пластичностью, плотностью и трещиностойкостью за счет набухания бентонита.

При необходимости получения облегченного тампонажного цемента, применяемого для бурения скважин глубиной более 300 м, в его состав вводят облегчающие добавки (пемзу, диатомит, трепел, перлит).

В расширяющийся тампонажный цемент для газовых скважин вводят до 15% каустического магнезита, при гидратации которого объем цементного камня увеличивается на 0,1 – 0,2%.

При тампонировании высокотемпературных скважин применяется песчанистый и утяжеленный ТПЦ – продукт совместного помола клинкера с 25–45% кварцевого песка, в этот состав затем добавляется 40–60% материалов высокой плотности (гематит, магнетит и др.). Плотность такого раствора 2–2,5 г/см³.

1.4.7. Гидрофобный и гидрофильный портландцементы

В современной технологии цемента и бетона широко применяются поверхностно-активные вещества, вводимые в малых дозах (не более 0,05–0,3% от массы цемента). ПАВ облегчают процесс помола цемента, и улучшают удобоукладываемость бетонов

и растворов, снижают количество воды затворения, сохраняя удобоукладываемость, и расход цемента на 10–20%. Кроме того, оставляя количество цемента неизменным, можно достичь снижения пористости бетона, повышения его морозостойкости и водонепроницаемости.

Применяемые для этих целей ПАВ можно разделить на четыре группы: гидрофилизующие, гидрофобизирующие, воздухововлекающие и комплексные.

К гидрофилизующим добавкам относится сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ), получаемая из сульфитных щелоков, образующихся при сульфитной варке целлюлозы. СДБ представляет собой кальциевую соль лигносульфитной кислоты. Суперпластификатор ЛСТМ (лигносульфанат технический модифицированный) также представляет собой продукт комплексной переработки сульфитных щелоков. В последние годы стали использовать суперпластификаторы на основе меламина– и нафталиноформальдегидных смол для изготовления высокопрочных пластифицированных цементов. Однако применение указанных добавок пока еще ограничено вследствие дефицитности и высокой стоимости. Поэтому в настоящее время наибольшее распространение получили добавки СДБ и ЛСТМ. При введении ПАВ в цементную мельницу создается адсорбционно-активная среда, из которой молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности измельчаемого материала. Интенсифицирующее влияние ПАВ на процесс измельчения цемента связано с ускорением развития трещин в его частицах благодаря адсорбционному понижению прочности. Кроме снижения поверхностной энергии материала, ПАВ уменьшают степень агрегации тонких частиц, ликвидируют налипание на измельчающие поверхности (мельющие тела и бронефутеровку), а также повышают подвижность измельчаемого материала за счет смазочного действия.

При затворении цемента с ПАВ водой пластифицирующее действие обуславливается двумя явлениями: заменой контактов «твердое – твердое» на контакты «ПАВ – ПАВ», имеющие на несколько порядков меньшую прочность, и пептизацией (уменьшение средних размеров частиц) новообразований. Пептизация способствует разрушению агрегатов частиц, что сопровождается высвобождением части свободной воды, находящейся внутри них, и

уменьшением коэффициента трения. Пластифицирующее действие ПАВ объясняется высвобождением части воды из диффузионных слоев вокруг твердых частиц за счет замены в поверхностном слое воды на ПАВ и ослаблением связей твердой поверхности с водой.

ПАВ, адсорбируясь на поверхности зерен, повышают их смачиваемость. Вследствие освобождения некоторого количества воды смесь разжижается, пузырьки воздуха, как микрокатки, облегчают скольжение частиц, оказывая заметное пластифицирующее действие на бетонные смеси.

К гидрофобизирующим добавкам относятся мылонафт, асидол, жирные синтетические кислоты и их соли, кремнийорганические жидкости (ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94). Мылонафт представляет собой мыло нафтеновых кислот $C_nH_{2n-1}COOH$, где n изменяется от 8 до 12. Нафтеновые кислоты образуются при очистке продуктов переработки нефти щелочью. Молекулы нафтеновых кислот и их солей состоят из полярной группы ($COOH$ или $COONa$) и углеводородного радикала. Эти молекулы адсорбируются на частицах цемента так, что углеводородные радикалы обращены наружу (рис. 6).

Они не смачиваются водой и придают цементу гидрофобные свойства. Своеобразным «смазочным» действием тонких ориентированных пленок объясняется увеличение подвижности смесей ГКЖ-10 – этилсиликата натрия $C_2H_5Si(OH)_2ONa$ и ГКЖ-94 – полиэтилгидроксана с гашеной известью, представляющих собой водно-спиртовые растворы, которые кроме гидрофобизирующего оказывают воздухововлекающее действие, что увеличивает морозостойкость бетонов. Кроме ГКЖ-94, воздухововлекающее действие оказывают адипат натрия и омыленный пек, часто называемый смолой нейтрализованной, воздухововлекающей – СНВ.

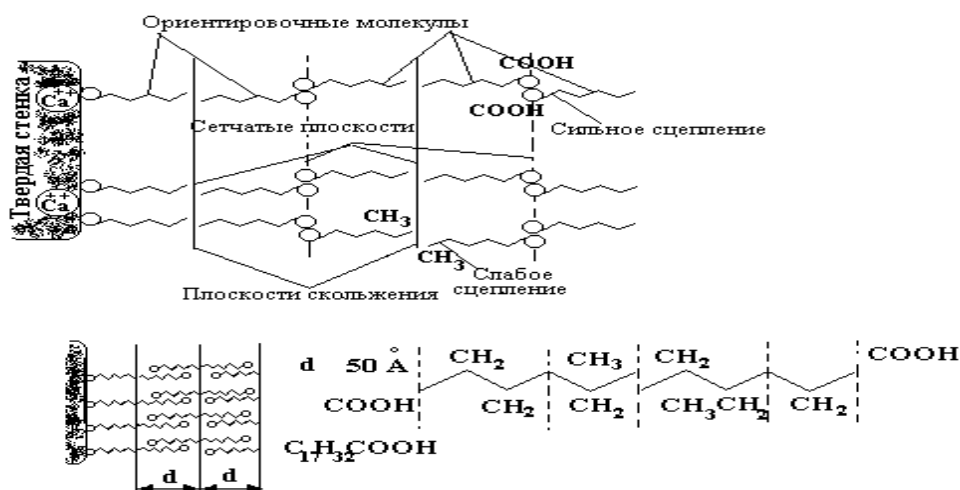


Рис. 6. Схема «слоистой» структуры тонких ориентированных пленок

В последние годы широко применяется суперпластификатор СЗ. Комплексные добавки, получившие широкое распространение, и состоят обычно из гидрофилизующих и гидрофобизирующих ПАВ. Они сочетают высокий пластифицирующий эффект с гидрофобизирующим действием на цементы и бетоны.

Пластифицированный портландцемент изготавливают путем совместного помола клинкера с 0,25% СДБ. Пластифицирующий эффект используется для уменьшения В/Ц и повышения плотности, морозостойкости и водонепроницаемости бетона. При сохранении В/Ц в бетонах расход цемента может быть сокращен на 10–15% без ухудшения качества изделий.

Гидрофобный цемент получают введением при помоле клинкера 0,1–0,2% мылонафта, асидола, синтетических жирных кислот. Он обладает пониженной гигроскопичностью, лучше сохраняет свою активность при хранении и перевозках. Гидрофобный цемент пластифицирует бетонные и растворные смеси, повышает морозостойкость и водонепроницаемость готовых изделий и конструкций.

1.5. Характеристика и свойства смешанных цементов

1.5.1. Портландцемент с минеральными добавками

Активные минеральные добавки – это вещества, которые, не обладая вяжущими свойствами, будучи смешанными в тонкомолотом состоянии с портландцементом или известью, повышают их стойкость к действию пресных и минерализованных вод. В смесях с воздушной известью активные добавки придают ей гидравлические свойства.

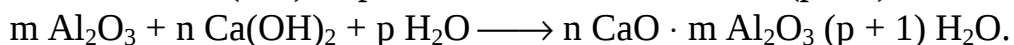
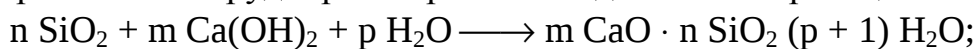
Активные минеральные добавки могут быть природными и искусственными. По условиям образования природные добавки могут быть осадочного и вулканического происхождения. К добавкам осадочного происхождения относятся диатомиты, трепелы, опоки, глиежи, диатомиты, трепелы и опоки на 70–90% состоят из кремнезема в аморфном состоянии.

Глиежи образовались в процессе обжига межугольных пластов глин при самовозгорании угля под землей. В большинстве случаев эти вещества имеют неоднородный состав, что затрудняет их использование.

К природным минеральным добавкам вулканического происхождения относятся вулканические пеплы, туфы, трассы, пемзы. Эти добавки представляют собой смесь стекла (50–80%), силикатов, алюминатов и их гидратов в кристаллическом состоянии.

К искусственным минеральным добавкам относятся гранулированные доменные шлаки, нефелиновые шламы, топливные золы и шлаки, глиниты и др. Состав минеральных добавок весьма разнообразен. Обычно они содержат много активного кремнезема, метакеолинита, глинозема, силикатов и алюминатов.

Содержащиеся в активных минеральных добавках аморфный кремнезем и алюмосиликаты способны взаимодействовать с известью с образованием труднорастворимых соединений по реакциям:



В зависимости от природы и происхождения активная минеральная добавка может связывать различное количество извести. Способность активной минеральной добавки связывать при обычной температуре гидроксид кальция называют ее активностью. Активность добавки оценивается количеством CaO (в миллиграммах), которое поглощает 1 часть добавки из насыщенного раствора извести в течение 30 сут. По активности различают:

– добавки, содержащие аморфный кремнезем (трепел, опока, диатомит и др.). Один грамм этих добавок должен за 30 сут поглощать не менее 150 мг CaO ;

– добавки, содержащие обожженные глинистые породы (глиежи, глинисты, топливные золы). Глиежи считаются активными добавками, если поглощают не менее 30 мг, а глинисты – не менее 50 мг CaO ;

– добавки, содержащие быстроохлажденные расплавы (добавки вулканического происхождения и гранулированные шлаки). Трассы должны поглощать 60 мг, пемзы, туфы и пеплы 50 мг CaO .

В цементной промышленности все активные минеральные добавки природного происхождения принято называть пуццоланами¹, а вяжущие, содержащие более 20% таких добавок, – пуццолановыми.

В применяемых в качестве добавки диатомите, трепеле, опоке и глиеже содержание SO_3 не должно быть более 3%, а в глиеже, кроме того, содержание Al_2O_3 не должно превышать 3%.

В нефелиновом шламе ограничивается содержание щелочей – сумма Na_2O и K_2O не должна превышать 2%, а растворимых щелочей – 0,5%. В топливных золах и шлаках содержание щелочей и SO_3 не должно быть выше 3%, а п.п.п. – выше 5%.

Пуццолановый портландцемент – это гидравлическое вяжущее, получаемое либо совместным помолом клинкера, гипса и активной минеральной добавки, либо тщательным смешением отдельно измельченных тех же материалов.

Количество добавки, вводимое при помоле, находится в прямой зависимости от ее активности. Разрешается вводить в пуццолановый цемент добавки осадочного происхождения в количестве 20–30%, а добавки вулканического происхождения, глиежей, глинистов, зол – в пределах 25–40%. Гипс вводят в цемент с таким расчетом, чтобы содержание SO_3 в цементе не превышало 3,5%.

Процесс получения пуццоланового портландцемента мало отличается от процесса получения обычного портландцемента. Дробленные и предварительно высушенные добавки дозируются в цементную мельницу, где измельчается клинкер с гипсом. На некоторых заводах применяется двухступенчатый помол, при котором вначале измельчается портландцементный клинкер с гипсом

1. Термин происходит от трансформированного названия населенного пункта Поццуоли (Италия), природное сырье вблизи которого было использовано в этом качестве.

до обычной тонкости помола, а затем в мельницу подают активную минеральную добавку и всю смесь домалывают до заданной тонкости (остаток на сите № 008 не должен превышать 15%).

Пуццолановые портландцементы по свойствам несколько отличаются от обычных портландцементов. Пуццолановые цементы имеют плотность 2,7–2,9 г/см³; объемную массу 800–1000 кг/м³. Пуццолановые цементы выпускаются 2 марок: 300 и 400. Они должны иметь прочность при изгибе не ниже 4,5 и 5,4 МПа. Водостойкость и водонепроницаемость пуццолановых цемента выше, чем у обычных портландцементов, что объясняется как набуханием добавок в водной среде, так и связыванием выделяющейся при гидратации извести в нерастворимые соединения. Пуццолановые цементы имеют повышенную водопотребность вследствие широко развитой поверхности активных минеральных добавок. Тепловыделение у пуццолановых цемента небольшое, что позволяет использовать их при возведении массивных гидротехнических сооружений. Нарастание прочности у пуццолановых цемента в начальные сроки замедленно по сравнению с портландцементом, приготовленным из того же клинкера. Пуццолановый цемент очень чувствителен к температурным условиям твердения: при температуре ниже 5⁰С он перестает твердеть, а при пропаривании он через 5–6 часов имеет прочность, соответствующую прочности образцов, твердеющих в течение 28 сут в нормальных условиях.

Пуццолановый цемент имеет пониженную морозостойкость и повышенную усадку, поэтому его нельзя применять в конструкциях, подвергаемых замораживанию и оттаиванию.

Себестоимость пуццоланового портландцемента ниже себестоимости портландцемента, так как расходы на получение клинкера выше расходов на добычу, дробление, сушку и транспортировку минеральных добавок. Введение каждого процента добавки снижает на 0,2–0,8% себестоимость цемента.

Пуццолановые цементы целесообразно применять для изготовления подводных и подземных конструкций и сооружений, находящихся в условиях повышенной влажности.

Кроме пуццолановых портландцементов, часто применяют известково-пуццолановые вяжущие вещества (ИПВ). ИПВ называют гидравлическое вяжущее, получаемое путем совместного или

раздельного помола с последующим тщательным смешением предварительно высушенной гидравлической добавки с известью и гипсом. Количество извести в ИПВ в пересчете на активные $\text{CaO} + \text{MgO}$ должно быть не менее 10 и не более 30 % по массе всех активных минеральных добавок. Содержание гипса в смеси не должно превышать 5%. Вяжущее измельчается до остатка на сите № 008 не более 10%. Для ускорения твердения ИПВ разрешается вводить до 5 % добавок гипса, CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl . При твердении ИПВ из пуццоланов, содержащих аморфный SiO_2 , в условиях обычных температур образуется тоберморитовый однокальциевый гидросиликат кальция типа CSH (В). При повышенном содержании CaO в смеси может образовываться двухкальциевый гидросиликат C_2SH_2 . Гидротермальная обработка резко ускоряет процессы гидратации и твердения, а образующиеся при этом кристаллические новообразования являются более стойкими в воздушной среде.

При использовании в составе ИПВ глиниста или глиежа наряду с гидросиликатами и гидроалюминатами кальция может образовываться гидрогеленит состава C_2ASH_8 , а при повышенных температурах – гидрогранат $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$. В присутствии гипса возможно образование гидросульфалюмината кальция.

Выпускается известково-пуццолановое вяжущее 4 марок: 50, 100, 150, 200, при этом прочность образцов, испытанных в 7- и 28-суточном возрасте, должна быть не ниже значений, приведенных в табл. 25.

ИПВ применяют в основном для низкомарочных растворов и бетонов в подземных и подводных сооружениях и при производстве изделий, подвергающихся гидротермальной обработке. Однако его не рекомендуется использовать при пониженных температурах, так как в этих условиях процессы твердения практически прекращаются.

К портландцементам с наполнителями относятся вяжущие вещества, получаемые совместным или раздельным измельчением с последующим смешением портландцемента и добавок: кварцевого песка, известняка, доломита, изверженных пород и ряда других. При обычных температурах эти добавки медленно и только в тонком поверхностном слое реагируют с составными частями цемента, т.е. ведут себя аналогично крупным зернам клинкера.

Таблица 25

Марочная прочность известково-пуццолановых вяжущих

Марка вяжущего	Нижний предел прочности, МПа, в возрасте, сут			
	при изгибе		при сжатии	
	7	28	7	28
50	0,6	1,5	2	5
100	1,5	3,5	4	10
150	2,0	5,0	7	15
200	3,0	6,5	10	20

Как отмечалось выше, клинкерные зерна размером более 60 мкм могут гидратироваться в цементном камне на протяжении десятилетий. Вместе с тем удаление из цемента наименее реакционноспособных частиц крупнее 40 мкм не ускоряет нарастание прочности цемента из-за увеличения водопотребности, и через несколько лет прочность такого цемента может оказаться ниже прочности цемента, зерновой состав которого включает крупные частицы клинкера. В связи с этим заменяют крупные фракции клинкерных частиц наполнителями.

Наполнители не оказывают большого влияния на процесс гидратации и гидролиза, но участвуют в построении кристаллического каркаса. Во влажных условиях при обычной температуре наполнители вступают во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющимся при гидратации цемента, а их поверхность нередко является готовой подложкой для зарождения и роста кристаллов новообразований. Активность этих добавок возрастает при гидротермальной обработке.

При производстве цементов с наполнителями необходимо, чтобы зерна клинкера были измельчены тоньше, чем зерна наполнителя. В связи с этим, если твердость наполнителя выше, чем клинкера, целесообразно применять совместный помол, обеспечивающий более тонкое измельчение клинкера. Если же зерна наполнителя измельчаются быстрее клинкера, то необходимо применять отдельный помол и последующее смешение измельченных материалов.

Одним из первых цементов с наполнителем в строительстве был применен *песчанистый портландцемент*, характеризующийся низкими объемными деформациями и высокой коррозионной стойкостью. Кварцевый песок должен содержать не менее 90% SiO_2 , а

пылевидных и глинистых включений – не более 3%. В песчанистый цемент для изделий, твердеющих при нормальных температурах, вводится 25–40% наполнителя, а для изделий автоклавного твердения – 40–50%.

Карбонатный портландцемент получают введением при помоле в тонкомолотый портландцемент 25–30% карбонатных пород (известняка, мела, доломита). Водопотребность такого цемента несколько ниже водопотребности бездобавочного цемента, что положительно сказывается на его прочности.

Карбонатные добавки практически не оказывают влияния на гидратацию алита и белита и не взаимодействуют с их гидратными новообразованиями. При гидратации алюминатов и алюмоферритов кальция карбонаты образуют с ними карбоалюминатные фазы $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, которые кристаллизуются в виде гексагональных пластин, хорошо срастающихся между собой и с частицами карбонатного наполнителя, повышая тем самым прочность цементного камня и ускоряя гидратацию алюмоферритной фазы клинкера.

Карбонатный портландцемент рекомендуется изготавливать с применением клинкера с повышенным содержанием алита и суммарного количества алюминатов и алюмоферритов кальция. В этом случае наблюдается ускоренный рост прочности в начальные сроки, хотя в отдаленные сроки твердения прочность такого цемента несколько меньше, чем бездобавочного цемента.

Трехкомпонентный цемент применяют для строительства массивных гидротехнических сооружений; он состоит из портландцемента, пуццолановой добавки и наполнителя. Этот цемент имеет пониженную водопотребность, повышенную удобоукладываемость, пониженную истираемость и усадочные деформации.

1.5.2. Шлакопортландцемент

Особую группу гидравлических вяжущих занимают шлаковые цементы: шлаковый портландцемент, шлаковый сульфатостойкий портландцемент, известково-шлаковый, шлаковый автоклавного твердения.

До последнего времени для производства вяжущих веществ применяли лишь гранулированные доменные шлаки. Однако в последние годы стали применять топливные золы и шлаки черной и цветной металлургии и электротермофосфорного производства. Использование их позволяет, с одной стороны, резко сократить затраты тепловой и других видов энергии на производство цемента, а с другой – успешно решать вопросы охраны окружающей среды, резко снизить расходы на содержание отвалов и отстойников для хранения побочных продуктов производства.

Доменные шлаки образуются при выплавке чугуна из железной руды и флюсов. В качестве топлива применяют кокс, при горении которого образуется восстановительная среда и происходит восстановление оксидов железа до металлического железа. При выплавке 1т чугуна в среднем получают 0,5–0,7 т шлака. Резко отличаясь по плотности расплавы чугуна и шлака образуют в нижней части домы два слоя, не смешивающихся между собой. Жидкий шлак алюмосиликатного расплава через летку сливается в ковши и отправляется на грануляцию (резкое охлаждение) или в отвал.

Аналогично получают шлак при производстве фосфора методом возгонки в электротермических печах.

По химическому составу шлаки состоят на 90–95% из CaO , SiO_2 и Al_2O_3 и небольшого количества MgO , MnS , FeO , CaS и FeS .

Быстроохлажденные доменные шлаки в зависимости от их химического состава в тонкоизмельченном состоянии способны взаимодействовать с водой и твердеть.

Степень гидравлической активности шлаков может быть охарактеризована модулем основности и модулем активности. Модуль основности (M_0) представляет собой отношение содержащихся в шлаке основных оксидов (%) к сумме кислотных оксидов и выражается следующим образом:

$$M_0 = \text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3.$$

По численному значению M_0 шлаки подразделяют на: нейтральные, у которых модуль основности равен 1; основные с модулем основности больше 1 и кислые с модулем основности меньше 1.

Модуль активности M_a характеризует отношение количества глинозема в шлаке к содержанию кремнезема:

$$M_a = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2.$$

В зависимости от значений модуля основности и активности шлаки могут быть активными ($M_a = 1,3-2,4$) или скрытоактивными ($M_a = 2,7-4,1$).

Оксиды алюминия и кальция повышают гидравлическую активность шлака, а SiO_2 уменьшает ее. Оксид магния находится в шлаках в химически связанном состоянии и не кристаллизуется в виде отдельной фазы, вследствие чего он не вызывает неравномерных объемных изменений.

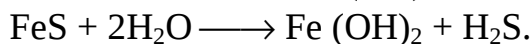
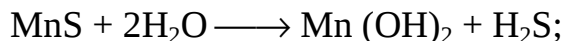
Содержание TiO_2 и MnO в шлаке ограничивается в пределах 2–4%, так как они частично замещают оксид кальция в активных соединениях.

Оксида железа Fe_2O_3 при нормальном ходе доменного процесса в шлаках немного, и практически он не влияет на их гидравлическую активность. Присутствие в шлаке небольшого количества CaS повышает его гидравлическую активность. При взаимодействии с водой сульфид кальция подвергается гидролизу по реакции



Образующийся при этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ активизирует стеклообразную составляющую часть шлака по схеме.

FeS и MnS , присутствуя в шлаке, могут вызвать железный и марганцевый распад:

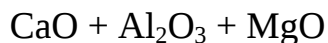


Удельный объем новообразований больше объема исходных веществ, что и вызывает распад – разрушение кусков шлака.

При медленном охлаждении шлаков, содержащих повышенное количество CaO (более 45%), они могут подвергаться силикатному распаду – полиморфному переходу при 675°C $\beta\text{-C}_2\text{S}$ в $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. В ряде случаев может наблюдаться известковый распад, возникающий при гашении свободной извести, образовавшейся в шлаке при повышенном ее содержании в виде самостоятельной фазы.

Основным показателем гидравлической активности гранулированных шлаков является коэффициент качества K , который в зависимости от содержания MgO в шлаке определяется по формулам:

– при содержании MgO до 10%



$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2};$$

– при содержании MgO более 10%

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 10}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 - 10}.$$

В зависимости от химического состава и коэффициента качества доменные гранулированные шлаки подразделяются на три сорта (табл.26).

Таблица 26

Требования к качеству доменных гранулированных шлаков

Показатели	Нормы для сорта		
	I	II	III
Коэффициент качества не менее	1,65	1,45	1,2
Содержание, % Al ₂ O ₃ , не менее	8	7,5	не нормируется
MgO не более	15	15	15
TiO ₂ не более	4	4	4
MnO не более	2	3	4

Электротермофосфорный шлак должен содержать SiO₂ – не менее 38%, а суммарное содержание CaO и MgO – не менее 43%; P₂O₅ – не более 2,5%.

Вследствие неодинаковой скорости охлаждения доменные и электротермофосфорные шлаки приобретают резко отличающиеся свойства, которые зависят от степени их закристаллизованности и минералогического состава. При медленном охлаждении происходит практически полная их кристаллизация, что обуславливает резкое снижение активности. Поэтому медленно охлажденные шлаки практически не используются в качестве добавок при производстве ШПЦ. При быстром охлаждении огненно-жидких шлаков они приобретают метастабильную стекловидную структуру, обладающую повышенным запасом внутренней химической энергии. В зависимости от химического состава шлака, скорости и температуры, с которой начинается его охлаждение, гранулированный шлак наряду со стекловидной фазой может содержать кристаллическую фазу. Она

представляет собой смесь различных устойчивых кристаллических соединений, сцементированных стекловидным веществом переменного состава. Кристаллические соединения в основных гранулированных шлаках представлены обычно двухкальциевым силикатом ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), геленитом ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), ранкинитом ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), в кислых – псевдоволостонитом ($\alpha \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), анортитом ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), окерманитом ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$).

Для быстрого охлаждения шлаков применяют мокрую, сухую и полусухую грануляцию. При мокром способе грануляции огненно-жидкие шлаки сливают в железобетонный бассейн емкостью 450–800 м³, наполненный водой. При соприкосновении струй расплавленного шлака с водой он мгновенно охлаждается, причем под воздействием образующегося пара и растворенных в шлаке газов масса распадается на зерна-гранулы размером 5–10 мм. При мокрой грануляции на 1 т шлака расходуется 2–2,5 м³ воды. Мокрая грануляция проста в обслуживании, и бассейновые установки отличаются большой производительностью. Однако получаемый при этом шлак имеет высокую влажность (20–30%), поэтому необходимо затрачивать теплоту на его сушку (до 80 кг условного топлива на 1 т сухого шлака). При перевозке мокрого шлака увеличивается непроизводительная загрузка вагонов, а зимой такой шлак может смерзаться.

При сухом гранулировании расплав шлака разбивается на мелкие капли сильной струей воздуха или пара. Этот способ малопроизводителен и широкого применения не получил.

Полусухой способ грануляции более эффективен. Его осуществляют в барабанных, гидроударных, гидрожелобных и других установках. По этому способу огненно-жидкий шлак сливается в приемную ванну и по наклонному желобу поступает в гранулятор. Наклонный грануляционный желоб имеет специальные устройства, через которые под давлением 0,3–0,6 МПа подается вода, резко охлаждающая шлак, попадающий во вращающийся гранулятор, в нем шлак дробится и затем отбрасывается на складскую площадку. Отбрасываемый шлак отделяется от избытка воды и интенсивно охлаждается воздухом. У гранулированного этим способом шлака влажность составляет 5–10%.

Шлакопортландцементом называется гидравлическое вяжущее, состоящее из портландцементного клинкера, 21–60% шлака и 3,5% гипса. Шлакопортландцемент получают совместным помолом высушенного гранулированного доменного шлака, портландцементного клинкера и гипса. Допускается до 10% шлака заменять природными минеральными добавками. Для получения шлакопортландцемента применяют преимущественно основные шлаки, реже кислые.

Процесс твердения шлакопортландцемента протекает в две стадии: вначале происходит гидратация и твердение клинкерной части цемента, а затем химическое взаимодействие продуктов гидратации клинкера со шлаком. Выделяющаяся при гидратации трехкальциевого силиката известь действует как щелочной активизатор силикатной и алюминатной составляющей шлака, в результате чего протекает гидратация и образуются высокоосновные гидроалюминаты и гидросиликаты кальция. Гипс, действуя как сульфатный активизатор твердения шлака, взаимодействует с растворимым в воде гидроалюминатом кальция с образованием гидросульфоалюмината кальция. В шлаковых цементах гипс ускоряет сроки схватывания.

Шлакопортландцемент – медленнотвердеющее вяжущее.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент отличается от обычного шлакопортландцемента более быстрым набором прочности. Для его получения используются клинкер БТЦ и высокоактивный доменный шлак. Быстротвердеющий шлакопортландцемент в возрасте 3 сут должен иметь прочность при сжатии не менее 25 МПа.

Применяют шлакопортландцементы в гидротехническом строительстве, в сооружениях, эксплуатируемых во влажных средах. Поскольку шлакопортландцементы при пересушке теряют прочность и обладают повышенной усадкой, то их не рекомендуется использовать в сооружениях с изменяющимся уровнем воды. Быстротвердеющий шлакопортландцемент эффективно применять в изделиях, отвердевающих при тепловлажностной обработке.

Известково-шлаковый цемент получают совместным помолом шлака, 10–30% извести и 2–3% гипса. Этот вид цемента медленно схватывается и твердеет. При твердении известь действует как щелочной возбудитель, а гипс – как сульфатный. Известково-шлаковый цемент стоек по отношению к пресным и сульфатным

водам, что позволяет применять его для возведения сооружений, подвергающихся действию агрессивных вод.

Гипсошлаковый цемент – продукт совместного помола 80–85% основного шлака, 15–20% гипса или ангидрита, 5% клинкера и 1% извести. При использовании шлаков с высоким модулем основности возможно приготовление гипсошлакового цемента без клинкера и извести. Цемент характеризуется высокой стойкостью к действию пресных и сульфатных вод, так как образовавшиеся при его твердении гидросульфаталюминат и гидросиликат кальция плохо растворимы в воде.

В соответствии с новыми стандартами СТБ ЕН 197-1-2000 и СТБ ЕН 197-2-2000, шлакопортландцементы подразделяются на следующие виды:

–СЕМ II/A-S32,5R, в нем содержание клинкера находится в пределах 80–94%, а доменного шлака 6–20%. Предел прочности при сжатии в 2 суточном возрасте не менее 10 МПа, а в 28-суточном не менее 32,5 МПа и не более 52,5 МПа;

–СЕМ II/A-S42,5N, включающий 65–79% клинкера и 21–35% доменного шлака. прочность в 2 суточном возрасте не менее 10 МПа, а в марочном не менее 42,5 и не более 62,5 МПа;

–СЕМ II/B-S32,5N, содержащий клинкера в пределах 65–97%, доменного шлака 21–35%. Прочность характеризуется в раннем возрасте (7 сут) не менее 16 МПа, а в 28 суточном не менее 32,5 и не более 52,5 МПа.

Согласно ГОСТ 10178-85, шлакопортландцементы должны отвечать требованиям, приведенным в табл. 27.

Таблица 27

Требования к шлакопортландцементу по ГОСТ 10178-85

Наименование	Марка	Прочность, МПа (кГс/см ²), в возрасте сут			
		при изгибе		при сжатии	
		3	28	3	28
Шлакопортландцемент	300	–	4,5 (45)	–	30 (300)
	400	–	5,5 (55)	–	40 (400)
	500	–	6 (60)	–	50 (500)
Быстротвердеющий шлакопортландцемент	400	3,5 (35)	5,5 (55)	20 (200)	40 (400)

1.5.3. Гипсоцементнопуццолановое вяжущее

Гипсоцементнопуццолановое вяжущее, сульфоалюминатные и сульфоферритные цементы – это новый вид вяжущих веществ, при гидратации которых образуются в строго определенных количествах гидросульфоалюминаты или гидросульфоферриты кальция, оказывающие большое влияние на свойства твердеющего цементного камня. Эти цементы характеризуются высокой скоростью твердения и могут обеспечивать расширение, самонапряжение цементного камня.

По степени расширения и скорости твердения различают безусадочные, расширяющиеся и напрягающие и быстротвердеющие цементы.

В состав этих цементов входит сульфоалюминатный (САК) или сульфоалюмосиликатный (САСК) клинкер, который может служить как основой вяжущего, так и компонентом, определяющим его специфические свойства. Присутствие в твердеющей системе САК, САСК, а также некоторых других компонентов обеспечивает быстрое образование этtringита в первые моменты гидратации и твердения вяжущего. Образование этtringита в начальный период твердения происходит в системе, насыщенной или пересыщенной СаО, когда он выделяется в виде длинных волокон или гелей, которые, откладываясь в свободном поровом пространстве и капиллярах, упрочняют и уплотняют цементный камень, не нарушая формирующуюся структуру.

Однако для этого необходимо строго контролировать концентрацию извести и гипса в системе, чтобы предотвратить длительное образование этtringита в затвердевшем цементном камне, когда возможна раздвижка и нарушение целостности образовавшейся структуры. А.В. Волженский с сотрудниками решил эту задачу для гипсоцементнопуццоланового вяжущего (ГЦПВ) путем введения в его состав активной минеральной добавки. ГЦПВ является типичным представителем смешанных цементов и имеет следующий состав, % :

полуводный гипс	75–50
портландцемент марки не ниже 400	15–25
пуццолановая добавка (трепел, опока, диатомит) с активностью не менее 200 мг/г	10–12

По мнению А.В. Волженского, высокое содержание вяжущего приводит к нарушению условий стабильного существования высокоосновных гидроалюминатов и созданию предпосылки к переходу их в низкоосновные. Выделяющийся при гидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ связывается кремнеземом пуццолановой добавки в гидросиликаты типа $\text{CSH}(\text{B})$. В условиях снижения концентрации извести устойчивость трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция нарушается, и тем самым прекращается его дальнейшее образование.

Возможно также разложение трехсульфатной формы с образованием односульфатной формы $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, гидрогранатов $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$, гидросиликоалюминатов $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Переход этtringита в односульфатную форму идет по вышеприведенной схеме (стр. 39).

Эта реакция сопровождается выделением в жидком виде воды и уменьшением абсолютного объема твердой фазы исходного вещества в 1,55 раза. Это способствует значительному снижению опасных напряжений, которые могут возникнуть в твердеющей системе при образовании этtringита.

А.В. Волженский рекомендует применять вместо портландцемента пуццолановый цемент или шлакопортландцемент (ГШЦВ). ГШЦВ должно содержать 65–40% полуводного гипса, 30–50% кислого доменного шлака и 5–8% портландцемента. Роль портландцемента в этом случае заключается в щелочной активизации шлака.

Было установлено, что для достижения устойчивого состояния твердеющих систем на основе ГЦПВ и ГШЦВ концентрация оксида кальция в водной суспензии гипса, портландцементе и пуццолановой (шлаковой) добавке через 5 сут должна быть не выше 1,1 г/л, а через 7 сут не ниже 0,85 г/л. Если концентрация извести оказывается более высокой, то количество добавки по отношению к цементу должно быть большим.

На основе ГЦПВ получают бетоны марок 15–20 МПа в зависимости от расхода цемента (300–450 кг/м³). Коэффициент размягчения таких бетонов 0,6–0,8. Прочность бетонов через 2–3 часа после изготовления достигает 30–40% марочной. Бетоны на основе ГЦПВ можно пропаривать при 70–80⁰С в течение 5–8 ч, причем

пропаривание обеспечивает получение 70–90% прочности от конечной. Бетоны на ГЦПВ имеют хорошую морозостойкость (MP_z 20–50) и сульфатостойкость.

ГЦПВ используют для производства сантехнических кабин в жилищном строительстве, блоков вентиляционных каналов, панелей верхних покрытий полов жилых помещений. ГЦПВ также широко применяют при возведении малоэтажных жилых домов и зданий сельхозназначения.

1.6. Характеристика и свойства специальных цемента

1.6.1. Глиноземистые цементы

Современное строительство предъявляет к цементам все больше самых разнообразных специфических требований, удовлетворить которые обычные портландцементы не могут. Это привело к созданию цемента со специальными техническими свойствами. К числу таких цемента относятся глиноземистые (алюминатные) цементы.

Алюминатные цементы – быстротвердеющие в воде и на воздухе высокопрочные вяжущие вещества, основные свойства которых определяются преобладанием в их составе низкоосновных алюминатов кальция. Быстрый рост прочности, высокая плотность бетонов на их основе, способность к твердению при пониженных температурах, высокая жаростойкость и стойкость к агрессивному воздействию сульфатных вод определяют широкий спрос на эти цементы. В зависимости от количества оксида алюминия и нежелательных примесей в их составе алюминатные цементы делят на четыре вида: обычный глиноземистый цемент (ГОСТ 969-77); высокоглиноземистый цемент алюмотермического производства (ТУ 21- РСФСР- 3.283. 84); высокоглиноземистый цемент – талюм (ТУ 03.399.78); особочистый высокоглиноземистый цемент (ТУ 21-20-12-78).

Алюминатные цементы выпускаются без добавок или с добавками (до 2%) различных минеральных веществ, которые улучшают некоторые свойства цемента и снижают их стоимость.

В зависимости от способа производства и качества применяемого сырья химический состав алюминатных цементов может колебаться в широких пределах (мас. %): 30–50 Al_2O_3 ; 35–45 CaO ; 5–15 SiO_2 ; 5–15 Fe_2O_3 ; 1,5–2,5 TiO_2 ; 0,5–1,5 MgO ; 0,1–1 SO_3 ; 0–1 R_2O .

Минералогический состав глиноземистого цемента представлен преимущественно (до 80–85%) низкоосновными алюминатами кальция. Важнейший минерал глиноземистого цемента – монокальциевый алюминат ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) обеспечивает быстрое твердение в первые сроки и нарастание прочности в дальнейшем. В сравнительно небольших количествах в глиноземистом цементе могут содержаться $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Высокоглиноземистые цементы состоят на 85–90% из $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и включают небольшие количества $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Основным сырьем для производства глиноземистых цементов служат известняки и бокситы. К известняку, используемому для производства алюминатных цементов, не предъявляются какие-либо особые требования, кроме ограничения содержания SiO_2 (до 1,5%) и MgO (до 2%). Особенно нежелательно присутствие в сырье SiO_2 , который при взаимодействии с известью и глиноземом образует инертный геленит. Из каждого процента кремнезема получается 4,5% инертного геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Бокситы – это природные горные породы, содержащие диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или гидроаргелит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с примесью глинистых веществ, кварца и других пород. По химическому составу бокситы обычно весьма неоднородны. Пригодность бокситов для производства алюминатных цементов оценивают по величине «коэффициента качества», представляющего отношение содержания Al_2O_3 к SiO_2 (мас. %). Бокситы считаются пригодными, если содержание SiO_2 в них не превышает 4–8%, а коэффициент качества не ниже 5–6.

Алюминатные цементы получают двумя способами: плавлением или спеканием сырьевых смесей. Выбор того или иного способа определяется химическим составом бокситов и типом обжигового агрегата.

Способ спекания позволяет получать алюминатный цемент при сравнительно низких температурах обжига, однако он может быть применен только при использовании высококачественного однородного сырья. Бокситы, содержащие более 10% оксидов железа

и более 8% кремнезема, непригодны для получения алюминатного цемента методом спекания, так как вследствие близости температур спекания и плавления шихты операция обжига клинкера технологически будет весьма затруднена.

Технологическая схема производства глиноземистого цемента способом спекания аналогична технологической схеме получения портландцемента. Сырьевые материалы после грубого и среднего дробления размалывают мокрым или сухим способом для получения однородного шлама или сырьевой муки. Сырьевая смесь должна обжигаться очень осторожно при температурах, не превышающих 1250–1350°C, так как при 1400°C смесь частично будет плавиться, что приведет к нарушению работы печи. Вот почему этот способ, несмотря на свою экономичность в тепловом отношении, не получил широкого распространения.

Плавление шихты глиноземистого цемента может осуществляться в вагранках, конверторах, домнах и электропечах.

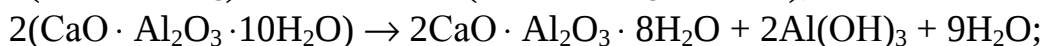
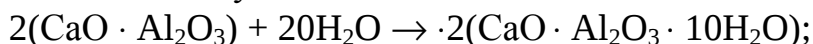
При доменной плавке сырьевые материалы глиноземистого клинкера загружаются в печь вместе с железной рудой и коксом.

Тонкий помол сырьевых материалов не требуется. Мелочь брикетируется и в таком виде подается на загрузку. В результате доменного процесса получают из руды расплавленный чугун, а в виде шлака – расплав алюминатного клинкера. Температура выпускаемого из домны чугуна составляет 1450–1500°C, а шлака 1550–1600°C. Расплавленный алюминатный шлак выпускается в изложницы, где он медленно охлаждается и кристаллизуется. Обжиг в доменной печи экономичен, так как на плавление сырьевых материалов используется то же тепло, которое необходимо для выплавки чугуна.

При плавке в электропечах сырьевые материалы, дробленные до кусков размером 20–40 мм, подсушиваются или обжигаются для удаления воды и CO_2 из известняка. Необоженные материалы подавать в электропечь нельзя, так как это может вызвать взрыв. В электропечи имеют место те же процессы, что и при доменной плавке, только при более высоких температурах 1880–2000°C. Периодический выпуск материала из печи в изложницы производится при 1500–1600°C. Огненно-жидкий шлак до 1400°C охлаждается резко для сохранения инертного геленита в стекле, а затем медленно для равномерной и хорошей кристаллизации алюминатов кальция, что обеспечивает высокую прочность цементов.

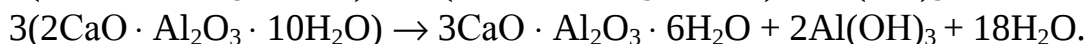
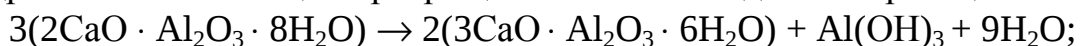
Охлажденный клинкер вначале дробят в мощных дробильных установках, а затем измельчают в обычных помольных агрегатах. Продукт помола подвергают электромагнитной сепарации. Расход электроэнергии на помол плавленых клинкеров примерно вдвое выше, чем помол цемента, получаемых способом спекания. Размол производят до остатка на сите № 008 не более 10%.

Гидратация и твердение алюминатных цемента в основном протекают так, как и в случае портландцемента, однако химизм твердения имеет существенные особенности. Наиболее важное значение при твердении алюминатных цемента имеют процессы гидратации алюминатов кальция и тип образующихся кристаллогидратов. Различные алюминаты кальция реагируют с водой по близким схемам с получением одинаковых продуктов. При взаимодействии с водой монокальциевый алюминат вначале гидратируется с образованием неустойчивого десятиводного гидроалюмината, который с течением времени превращается в восьмиводный двухкальциевый алюминат по схеме



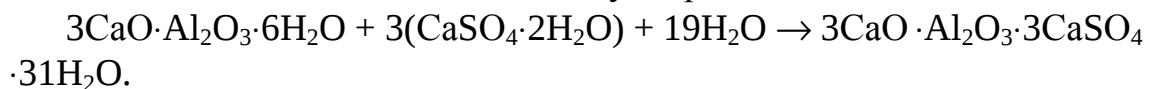
При гидратации CA_2 образуются те же продукты, но процесс идет с меньшей скоростью.

При температурах выше 30°C восьмиводный двухкальциевый гидроалюминат кальция превращается в шестиводный по реакции



Образующийся $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет значительно более низкую прочность, чем $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Кроме того, выделяющаяся вода увеличивает пористость цементного камня со всеми отрицательными последствиями для прочности, воздухо- и водонепроницаемости готовых изделий. Отрицательное воздействие на свойства цемента оказывает многократная смена состава цементирующих веществ и микроструктуры новообразований. В связи с этим алюминатные цементы нельзя применять при пропаривании изделий и в массивных бетонных сооружениях, где вследствие высокой экзотермии реакций гидратации может возникнуть перегрев бетона. Ввод гипсового камня ослабляет последствия указанных переходов, поскольку в этом случае

в пластическом цементном тесте образуется гидросульфоалюминат кальция, имеющий достаточно высокую прочность:



Алюминатные цементы очень чувствительны к условиям твердения, особенно к пересушке. Для получения высокой прочности цемент должен твердеть не менее суток во влажных условиях.

При твердении глиноземистого цемента в нормальных условиях прочность его через 5–6 ч составляет 30% и более марочной, через сутки – свыше 90%, а в трехсуточном возрасте достигается марочная прочность.

Согласно ГОСТ 969-77, глиноземистый цемент выпускают 3 марок: 400, 500, 600, при этом в суточном возрасте каждая марка должна иметь соответственно прочность не ниже 23, 28 и 33 МПа. Максимальная прочность на 40–50% выше марочной достигается к 1–3 годам твердения.

Глиноземистый цемент широко применяется для получения жаростойких бетонов. Он устойчив при температуре до 1300°С, а с заполнителями из корунда – до 1600°С.

При нагреве до 100°С цементный камень теряет свободную воду и часть химически связанной из C_4AH_{10} и C_2AH_8 . Основная часть такой воды удаляется при 700°С, что приводит к возрастанию пористости и снижению прочности, достигающей минимума при 900–1000°С. Это понижение прочности, однако, компенсируется новыми связями, возникающими между продуктами дегидратации цементного камня и заполнителем при температурах выше 900°С.

В бетонах на обычном глиноземистом цементе с заполнителем из шамотного кирпича образуется анортит (CAS_2) и геленит (C_2AS). В огнеупорах с мертвообожженным магнезитом в этих условиях образуется шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и форстерит.

Жаростойкий бетон на глиноземистом цементе по своим свойствам превосходит кирпичную кладку, подверженную температурному расширению. Бетоны на глиноземистом цементе, представляя собой монолит, при нагревании сначала расширяются, компенсируя усадочные деформации в пасте. Вследствие наложения двух противоположных по знаку деформаций результирующее расширение и усадка бетона очень малы. Жаростойкие бетоны на глиноземистом цементе используют при строительстве туннельных

сушилок и печей, дымовых труб, фундаментов под коксовые печи и печи другого назначения.

Несмотря на высокое качество, глиноземистый цемент не получил столь широкого применения, как портландцемент, так как сырье для его производства имеет ограниченное распространение, а его стоимость в 5–6 раз выше. Глиноземистый цемент целесообразно использовать в тех случаях, когда его специфические свойства – высокая прочность в короткие сроки твердения, стойкость к агрессивным воздействиям, интенсивное тепловыделение – экономически оправдывают его применение вместо обычного портландцемента. Его используют в скоростном строительстве, для аварийных работ, при зимнем бетонировании. Кроме того, он может применяться в военных целях для быстрого возведения фортификационных сооружений.

1.6.2. Расширяющиеся и напрягающие цементы

Обычные цементы при схватывании и твердении на воздухе уменьшаются в объеме, т. е. дают усадку. Усадка цементного камня приводит к образованию трещин и нарушению монолитности бетонных и железобетонных сооружений и конструкций. Плотная заливка стыков и примыкающих частей сооружений может быть достигнута лишь при использовании таких цементов, объем которых после затворения либо не изменяется, либо несколько возрастает. Цементы, не изменяющие своего объема при твердении на воздухе, называются безусадочными, а цементы, дающие при твердении прирост объема, – расширяющимися.

Если твердение вяжущего вещества происходит в стесненных условиях и проявляется управляемое увеличение объема, то принято говорить о самонапрягающих цементах. Применение такого цемента в бетонах дает возможность получить высокопрочные железобетонные конструкции.

Характерная особенность расширяющихся и безусадочных цементов – наличие в их составе расширяющей добавки, которая в процессе образования цементного камня увеличивает его объем. Расширение цементного камня должно происходить только в начальный период, в достаточно пластичном цементном тесте, и прекращаться в затвердевшем цементном камне, чтобы не вызвать

появления трещин и снижения прочности. В качестве расширяющих добавок могут использоваться строительный гипс, негашеная известь, оксид магния, глиноземистый цемент, высокоосновные гидроалюминаты кальция, сульфоалюминатные клинкера и т. д. Наибольшее распространение получили цементы, расширяющиеся за счет образования в первые сроки твердения гидросульфоалюмината кальция.

Механизм расширения цементного камня разные авторы объясняют либо развитием осмотического давления, либо возникновением сольватных оболочек вокруг гидратирующихся зерен цемента, а также кристаллизацией расширяющего компонента.

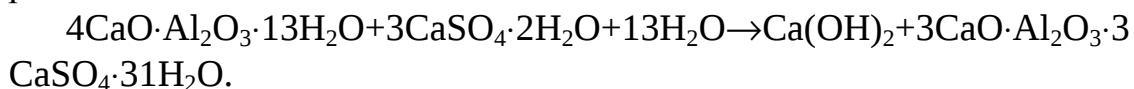
По мнению А.Е. Шейкина, при низких значениях В/Ц в условиях близкого контакта гидратирующихся зерен цемента расширение твердеющего цемента является результатом возникновения осмотических сил, вызывающих раздвижку частиц кристаллогидратов, за счет того, что гидросульфоалюминат кальция, известь и некоторые другие соединения образуют вокруг зерен труднорастворимые пленки. При отсутствии гипса или недостаточном его количестве вокруг гидратирующихся цементных зерен образуются рыхлые пленки, и осмотическое давление не достигает большой величины, и расширение не наблюдается.

Т.В. Кузнецова считает, что гидросиликаты кальция имеют отрицательный заряд, и это определяет их усадку, а гидроалюминаты кальция, гидросульфоалюминат кальция трехсульфатной формы, гидроксид кальция и гипс заряжены положительно, вследствие чего и происходит их расширение.

По мнению И.В. Кравченко, расширение цементного камня является следствием интенсивного роста кристаллов гидратных новообразований в определенный период развития кристаллизационной структуры твердеющего цементного камня. Если образование гидросульфоалюмината кальция происходит в первый момент твердения, когда цементный камень не приобрел достаточной жесткости, имеет место уплотнение системы, и расширение не наблюдается. Рост кристаллов расширяющего компонента должен достичь максимума в совершенно определенный отрезок времени, а именно тогда, когда закристаллизовавшихся участков достаточно для того, чтобы растущие кристаллы могли их раздвигать и вызвать расширение. Если образование гидросульфоалюмината кальция

продолжается в отдаленные сроки твердения, то рост его кристаллов вызывает расширение и затем разрушение цементного камня.

Наши экспериментальные исследования показали, что расширение сопровождается развитием как осмотического давления, так и возникающего за счет физических сил кристаллизации. Осмотическое давление, замеренное для расширяющегося цемента на основе портландцемента и 10% сульфоалюминатной добавки, составило 0,25–0,45 МПа, в то время как кристаллизационное давление в этом цементе достигало 1,1–1,5 МПа. Это доказывает, что расширение происходит главным образом за счет физических сил кристаллизации. Исследованиями установлено, что оксиды кальция и магния также можно использовать для получения цементов, способных расширяться. Однако это возможно в том случае, если такие оксиды получены низкотемпературным обжигом исходных карбонатов пород и скорость их гидратации можно регулировать. Получают расширяющиеся цементы путем тщательного смешивания или помола портландцемента или глиноземистого цемента с предварительно подготовленной расширяющей добавкой. Так, В.В. Михайлов получил водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ) – быстросхватывающееся и быстротвердеющее гидравлическое вяжущее. Его получают тщательным смешиванием 70% глиноземистого цемента, 20% $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и 10% высокоосновного гидроалюмината кальция. Высокоосновный гидроалюминат кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ получают смешиванием в бегунах 25% глиноземистого цемента, 25% извести-пушонки и 50% воды (по массе). При схватывании и твердении ВРЦ протекают процессы, характерные для гидратации глиноземистого цемента: образование десятиводного монокальциевого алюмината, который с течением времени превращается в восьмиводный с выделением гидроксида алюминия. Одновременно $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, взаимодействуя с водой, переходит в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который, реагируя с высокоосновным гидроалюминатом, образует гидросульфоалюминат кальция, увеличивающий объем и обуславливающий расширение камня по реакции



ВРЦ расширяется в течение первых 3 сут, расширение при этом достигает 0,02–1%. Прочность при сжатии ВРЦ через 12 ч твердения

должна быть не менее 7,5 МПа, через 3 сут – 30 МПа, через 28 сут – 50 МПа. Образцы из ВРЦ через 6 ч затворения должны иметь водонепроницаемость 0,2, а через сутки – 0,6 МПа. Недостатки ВРЦ – быстрое схватывание, высокая стоимость и пониженная морозостойкость.

И.В. Кравченко разработала гипсоглиноземистый расширяющийся цемент (ГГРЦ) – быстротвердеющее в воде и на воздухе вяжущее. Получение его сводится к совместному помолу высокоглиноземистого доменного шлака и природного двуводного гипса, взятых в соотношении по массе 0,7:0,3. Цемент имеет расширение в пределах 0,1–1% только при твердении в воде. На воздухе этот цемент не дает усадки.

На основе природной алунитовой породы, содержащей основную соль сульфатов алюминия и калия $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, авторами был получен алунитизированный расширяющийся портландцемент (АПЦ) – гидравлическое вяжущее, получаемое тонким помолом следующих компонентов (мас. %): портландцементного клинкера – 80–87; обожженного при 600–700⁰С алунита – 10–15, гипса – 3–5. После обжига при 600–700⁰С в составе цемента проявляется активная форма глинозема, которая способна взаимодействовать с гипсом с образованием при твердении цемента гидросульфоалюмината кальция. Алунитизированный расширяющийся портландцемент имеет марки 400 и 500, выдерживает через 3 сут гидростатический напор воды 0,8 МПа, расширение его на воздухе составляет 0,2–0,6%.

Т.В. Кузнецова получила расширяющийся цемент на основе сульфоалюминатного и сульфоферритного клинкеров.

Сульфоалюминатный клинкер (САК) – продукт обжига при 1200–1300⁰С сырьевой смеси, состоящей из известкового, глиноземистого компонентов и гипса, взятых в соотношениях, обеспечивающих получение $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ или $CaO \cdot Al_2O_3$, а также $12CaO, SiO_2$ $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. В качестве сырья используют бокситы, высокоалюминатную глину, мел или известняк, гипсовый камень или фосфогипс. Сульфоалюминатный клинкер может использоваться как расширяющий компонент и как самостоятельное вяжущее. Как показали исследования, сульфоалюминатные цементы имеют высокую прочность в любых условиях твердения (табл. 28).

Таблица 28

**Прочность цементного камня из САК
в зависимости от условий твердения**

Условия твердения	Прочность при сжатии, МПа, через, сут					
	1	3	28	90	180	360
Водное	40	56	70	80	92	102
Воздушное	36	48	70	68	68	71
Комбинированное	36	50	74	72	83	95

Сульфоалюминатный цемент является быстросхватывающимся вяжущим. Начало схватывания у него 10 мин, а конец через 15 мин. Добавка гипса удлиняет сроки схватывания до 20 и 30 мин соответственно. Сульфоалюминатный цемент с добавкой гипса называется бесалитом. Он обладает быстрым набором прочности: через 2 ч прочность при сжатии составляет 14,8 МПа, через 6 ч – 30 МПа, через 24ч – 42,5 МПа.

Это позволяет применять бесалит при изготовлении железобетонных изделий без пропаривания. Цемент обладает высокой морозостойкостью и коррозиестойкостью. При использовании САК для получения расширяющихся и напрягающих цементов расширение стабилизируется в течение 7–14 сут и составляет при твердении на воздухе 0,2%. Энергия самонапряжения находится на уровне 2–6 МПа.

Сульфоферритный клинкер (СФК) – продукт обжига при 1200–1250⁰С смеси, состоящей из известкового, железистого, глиноземистого компонентов и гипса, рассчитанной на образование $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$, $3\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Сырьем служат бокситы, высокоалюминатная глина, мел или известняк, колошниковая пыль или колчеданные огарки. Сульфоферритный клинкер, так же как и сульфоалюминатный, может применяться в качестве и самостоятельного вяжущего, и в качестве добавки при получении расширяющихся и напрягающих цементов.

Самонапрягающий цемент, содержащий 10% СФК, 80% портландцементного клинкера и 10% гипса, имеет прочность при сжатии в возрасте 1 сут 15–18 МПа, а в 28 сут – 57–62 МПа. Расширение через сутки составляет 0,04–0,1, а через 28 – 0,1–0,4%. Самонапряжение через сутки 0,3–0,7, а в 28-суточном возрасте – 1,5–3,2 МПа.

Сульфоалюминатная добавка (САД) разработана на кафедре «Химическая технология вяжущих материалов» БГТУ и представляет собой продукт обжига сырьевой смеси, состоящей из фосфогипса и определенных видов глины, обожженной при 800–950⁰С. Введение 10–15 % САД в портландцементный клинкер на стадии помола обеспечивает получение быстротвердеющего расширяющегося или напрягающего цемента марок 500–600 с расширением 0,1–0,4 % и самонапряжением 2–4 МПа. Цемент отличается высокой морозостойкостью и коррозионной устойчивостью. Возможности эффективного использования напрягающего бетона в строительстве велики. Конгресс Международной федерации по предварительно напряженному железобетону определил напрягающий бетон как материал XXI века.

1.7. Неорганические вяжущие вещества специального назначения

1.7.1. Растворимые и жидкие стекла

Жидкие растворимые стекла являются типичными представителями щелочных силикатных связок, представляющих собой концентрированные водные растворы кремнезема в щелочах или микрогетерогенные композиции, содержащие кремнезем различной степени полимеризации при $pH > 7$ и проявляющие способность при высыхании или под воздействием отвердителя создавать достаточно прочные структуры.

В настоящее время известны силикатные связки, различающиеся по составу и агрегативному состоянию. В.И. Корнеев классифицировал силикатные связки по следующим признакам: степени ее полимеризации, щелочности, виду катиона, химическому составу и содержанию воды.

По степени полимеризации или числу атомов кремния, образующих цепочку связей – Si–O–Si – в процессе полимеризации, при которой происходит увеличение массы и размер частиц кремнезема, различают:

мономеры → олигомеры → поликремневые кислоты →
→ коллоидный кремнезем.

По щелочности, или силикатному модулю n (мольному отношению $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}$) силикатные связи подразделяются на:

высокощелочные системы $\rightarrow$ растворимые стекла $\rightarrow$ полисиликаты

$$n < 2$$

$$n = 2 \div 4$$

$$n = 4 \div 25$$

$\rightarrow$ золи

$$n > 25$$

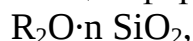
По виду катиона известны силикатные связи калиевые, натриевые, литиевые и на основе органических оснований. В рамках этих четырех групп синтезированы смешанные силикатные связи.

По содержанию воды в силикатных связках различают:

высоководные системы (легкоподвижные жидкости), низководные системы (пасты) и порошки.

Среди широкого диапазона силикатных связок наиболее изучены и широко применяются растворимые стекла.

Растворимым стеклом называется технический продукт, имеющий стекловидное строение и состоящий из щелочных силикатов. Состав растворимого стекла выражают общей формулой



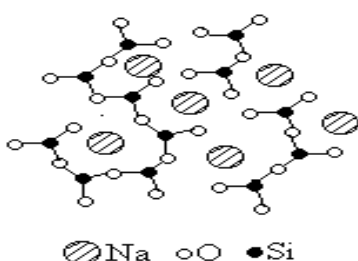
где R – щелочной катион, n – число молекул SiO_2 , приходящихся на одну молекулу оксида щелочного металла.

Промышленность производит натриевое и калиевое стекло. Известны и выпускаются в ограниченном количестве растворимые стекла с катионом лития или четвертичного аммония.

Изготавливается растворимое стекло сухим или мокрым способом.

Сухие способы производства растворимого стекла основаны на получении расплава щелочных силикатов при температуре $1300\text{--}1380^\circ\text{C}$ с последующим его охлаждением. При медленном охлаждении на воздухе расплав щелочного силиката превращается в твердый монолит – силикат-глыбу, а при резком охлаждении расплав растрескивается и получается мелкозернистый продукт – гранулят. В твердом состоянии растворимое стекло по многим своим свойствам близко к оконному. Главное его отличие в том, что оно способно растворяться в горячей воде под давлением $0,3\text{--}0,5$ МПа с образованием щелочных силикатных растворов различной концентрации, обычно 50%-ной.

Силикат-глыба, являясь сплавом кремнезема с щелочными оксидами, имеет стеклообразную структуру, в которой кремнезем



В этой структуре атомы кислорода связаны с атомами кремния и образуют кремнекислородный каркас. Часть атомов кислорода связана не с двумя, а с одним атомом кремния. Катионы щелочных металлов заполняют в кремнекислородном каркасе пустоты и образуют связи Si-O-R , значительно менее прочные, чем Si-O-Si .

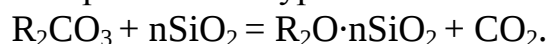
играет роль стеклообразователя, а ионы щелочных металлов – роль модификаторов (рис.7).

Характерная для кварцевого стекла трехмерная сетка постепенно сменяется, а при большом содержании R_2O переходит в слоистой, цепочную структуру. Такое строение щелочных силикатов объясняет их двойственную природу, с одной стороны, как электролита, а с другой – как полимера. Обладая электропроводностью и сжимаемостью, они ведут себя как растворы электролитов. В то же время, проявляя малую склонность к кристаллизации и имея

и способность к набуханию, они ведут себя как полимеры. Жидкие стекла содержат не полимерные молекулы, а мономеры щелочного металла и полимерные кремнекислородные анионы. Щелочные оксиды оказывают заметное влияние на свойства жидкого стекла. Ионы калия крупнее ионов натрия и в большей степени разрыхляют структуру силикат-глыбы, и она легче растворяется в автоклаве. При одном и том же силикатном модуле степень полимеризации у натриевых стекол выше, чем у калиевых. С увеличением содержания щелочных оксидов в растворимом стекле степень его полимеризации уменьшается. Сырьем для производства растворимого стекла служит в качестве кремнеземистого компонента кварцевый песок или аморфный кремнезем, а щелочного – сода кальцинированная, поташ, сульфат натрия, сода каустическая, содовый плав – отход производства капролактама. Сырьевые материалы не должны содержать более 2% примесей, особенно оксидов полуторных и щелочноземельных металлов, присутствие которых отрицательно сказывается на растворимости стекла.

Из сухих способов производства растворимого стекла наиболее распространенными являются карбонатный и сульфатный.

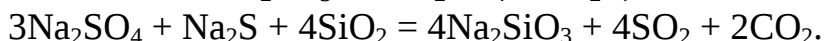
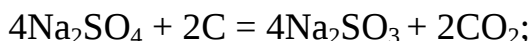
При карбонатном способе производства в качестве щелочного компонента применяют кальцинированную соду или поташ, и образование расплавов протекает по уравнению



Чем выше содержание кремнезема в силикате, тем дольше процесс плавки и тем выше должна быть температура варки стекла. Для варки растворимого стекла с модулем больше трех необходимо держать

температуру до 1500⁰С. Менее кремнеземистые стекла варятся при температуре 1300–1400⁰С.

Сульфатный способ более сложен и основан на взаимодействии кремнезема с сульфатом натрия в восстановительной среде, для создания которой в шихту вводят 5–7% угля, обеспечивающего перевод сульфата натрия в сульфит, что способствует более полному и быстрому взаимодействию с кремнеземом. Процесс описывается следующими реакциями:



С экологической точки зрения кальцинированная и каустическая сода является наиболее подходящим сырьем, так как в этих случаях отсутствует выброс в атмосферу сернистого ангидрида. Растворимое стекло плавится в тех же печах, что и обыкновенное. Наиболее рациональными стекловаренными печами считаются регенеративные газовые печи непрерывного действия. Плавка ведется до полного провара, т. е. в расплаве не должны оставаться нерасплавившиеся частицы кварцевого песка. При получении растворимых стекол газовые пузыри увеличивают поверхность соприкосновения стекла с водой и тем самым повышают скорость растворения. Поэтому при варке растворимых стекол отсутствует такая трудоемкая и энергоемкая операция, как осветление, во время проведения которой обычно температура на 50–100⁰С выше, чем требуется для провара стекломассы. Сразу же после провара расплав должен выпускаться из печи во избежание перерасхода топлива и ухудшения качества растворимого стекла вследствие испарения щелочей, что приведет к повышению его модуля. Известно, что чем выше силикатный модуль растворимого стекла, тем хуже оно растворяется в воде.

Следующей операцией получения жидкого стекла является растворение силикат-глыбы в воде. Наиболее часто применяют автоклавный способ растворения в стационарных или вращающихся автоклавах при давлении 0,4–0,8 МПа (рис. 8).

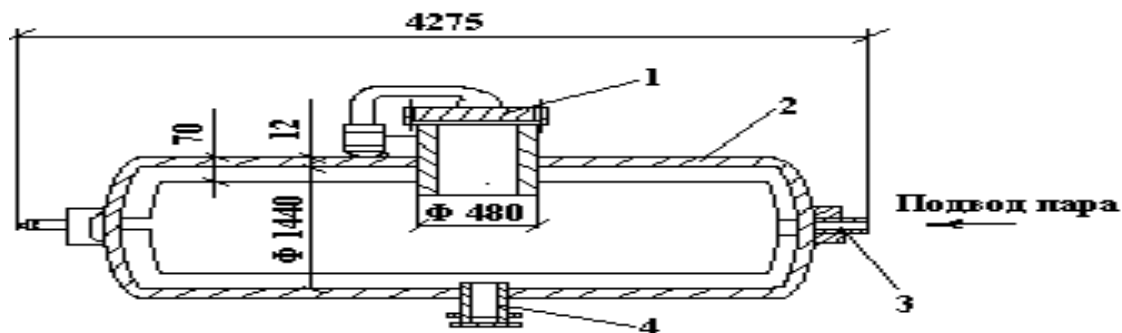


Рис. 8. Общий вид вращающегося автоклава: 1 – загрузочный люк; 2 – корпус; 3 – полая цапфа; 4 – сливной патрубок

Растворение щелочного силиката можно произвести и при нормальном давлении и температуре $90\text{--}100^{\circ}\text{C}$, используя мелкозернистый гранулят силикат-глыбы.

Общая схема непрерывного производства гранулированного растворимого стекла и раствора жидкого стекла представлена на (рис.9)

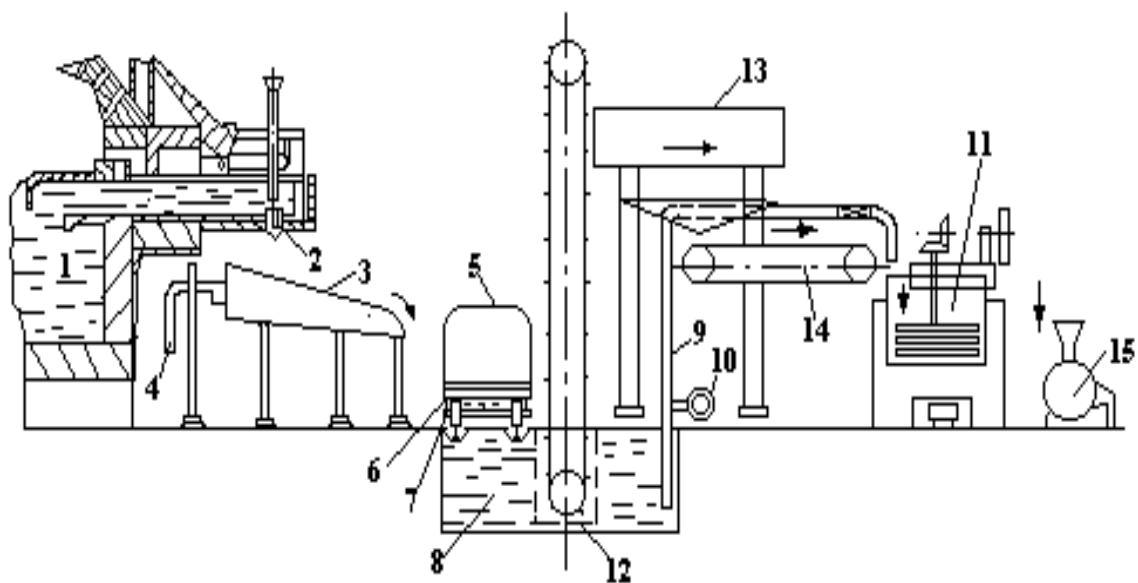
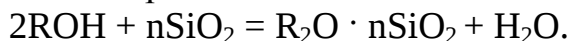
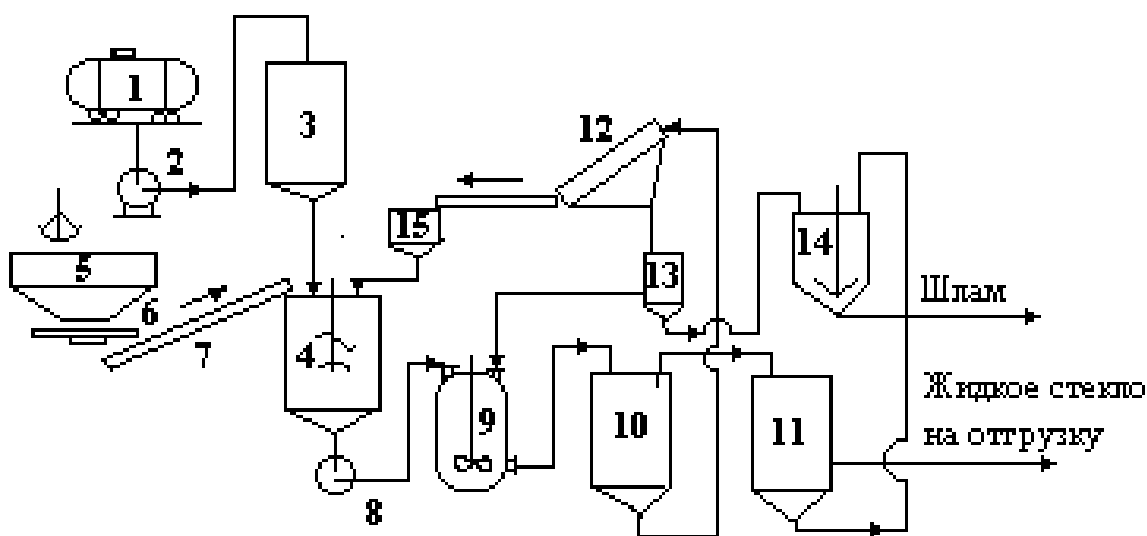


Рис. 9. Схема непрерывного производства гранулированного растворимого стекла и раствора жидкого стекла: 1– стекловаренная печь; 2 – питатель; 3 – грануляционный желоб; 4 – подвод воды; 5 – вагонетка; 6 и 7 – сито приемника; 8 – яма для отработанной воды; 9 – труба; 10 – насос; 11 – разварочный котел; 12 – элеватор; 13 – бункер; 14 – конвейер; 15 – приемник жидкого стекла

При мокром способе производства (рис.10) растворы жидких стекол получают непосредственно путем растворения кремнезема в растворах едких щелочей под давлением во вращающихся или стационарных автоклавах по реакции



Основными стадиями получения жидкого стекла являются: получение песчано-щелочной суспензии из кварцевого песка или вторичного песка и каустической соды; подача суспензии в автоклав и



запаривание под давлением 1,15–1,2 МПа при перемешивании в течение 3–3,5 ч; разбавление полученного раствора жидкого стекла до требуемой плотности промывными водами; выдержка приготовленного жидкого стекла для отделения непрореагировавшего песка, который затем промывается и используется в технологическом процессе.

Рис.10. Технологическая схема получения жидкого стекла прямым растворением кремнезема в щелочи: 1 – цистерна с каустической содой; 2 и 8 – центробежный насос; 3 – емкость хранения; 4 – смеситель; 5 – бункер песка; 6 – дозатор; 7 – ленточный конвейер; 9 – автоклав вертикального типа; 10 – отстойник; 11 – хранилище; 12 – классификатор; 13 – отстойник промвод; 14 – репульпатор шлама; 15 – сборник вторичного (непрореагировавшего) песка

Технические характеристики натриевых и калиевых жидких стекол приведены в табл.29.

Составы жидких стекол в технологическом цикле их производства могут изменяться путем введения специальных модифицирующих добавок, улучшающих те или иные их свойства.

В качестве модификаторов используются алюминаты и цинкаты щелочных металлов, органические вещества, мочевины, полиакриламид и др. Модификаторы могут вводиться в состав стекла как при его производстве, так и непосредственно у потребителя перед его применением.

Таблица 29

Физико-химические свойства жидких стекол

Свойства	Показатели
Содержание, мас. %	
SiO ₂	20,8 – 29,5
Na ₂ O (K ₂ O)	8,3 – 16,4
Σ Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	не более 0,25
Силикатный модуль	2,80 – 3,9
Плотность, г/см ³	1,26 – 1,490
Вязкость, Па·с	0,04 – 1,3

Гидратированные силикатные порошки (ГСП). Производство и появление на мировом рынке гидратированных силикатных порошков, получаемых на основе жидкого стекла, обусловлено целым рядом их преимуществ перед водными растворами силикатов щелочных металлов. К числу важнейших достоинств относятся: удобство при транспортировке и дозировании, возможность создания сухих композиций и др.

Технология получения ГСП включает в себя автоклавное растворение силикат-глыбы и последующее высушивание полученного раствора (жидкого стекла). Сушка раствора может осуществляться различными способами, основными из которых являются следующие:

- а) сушка водных растворов во взвешенном слое;
- б) СВЧ-сушка жидких стекол;

в) сушка жидкого стекла в токе горячего воздуха.

В зависимости от назначения сушка растворов силикатов щелочных металлов ведется до остаточного содержания гидратной воды 10–20%. При этом получают ГСП аморфной структуры.

Наибольшее предпочтение отдается сушке в распылительных сушилках, так как при такой сушке полимерный состав раствора силикатов щелочных металлов изменяется незначительно, что позволяет сохранить вяжущую потенцию жидкого стекла практически полностью. Как и в исходном жидком стекле, в ГСП присутствуют анионы, состоящие из одного или нескольких кремнекислородных тетраэдров, связанных через кислородный мостик.

Щелочные катионы, удерживаемые около анионов электростатическими силами, окружены гидратными оболочками из молекул воды. Это ослабляет связи щелочных катионов с анионным каркасом, вследствие чего гидратированный силикат, как правило, легко растворяется. Содержащиеся в системе частицы коллоидного кремнезема и обезвоженный раствор образуют стекловидную массу, сохраняющую структуру раствора.

ГСП обладают достаточно высокой скоростью растворения в воде уже при обычной температуре, а их водные растворы по своим вяжущим свойствам аналогичны жидкому стеклу.

Оптимальные свойства большинства разрабатываемых материалов и композиций строительного назначения могут быть получены на основе натриевых ГСП с модулем 2–3,5, поскольку в этом диапазоне наилучшим образом сочетаются вяжущие свойства последних и способность противостоять водной и химической агрессии.

Современные рыночные условия, когда достижение технического эффекта непременно должно сопровождаться экономической выгодой, создают все необходимые предпосылки для развития производства ГСП.

В последние годы в промышленности и строительстве все большее значение приобретают сухие композиции различного назначения, содержащие все необходимые ингредиенты и готовые к употреблению.

Простота приготовления таких композиций, состоящая в смешении с водой, делает их крайне привлекательными для потребителей. По этой причине ГСП представляют интерес для

производителей сухих строительных смесей, строительных красок, сухих концентратов для приготовления буровых растворов.

Характеристики ГСП, используемых для производства материалов строительного назначения, представлены в табл. 30.

Таблица 30

Физико – химические характеристики ГСП

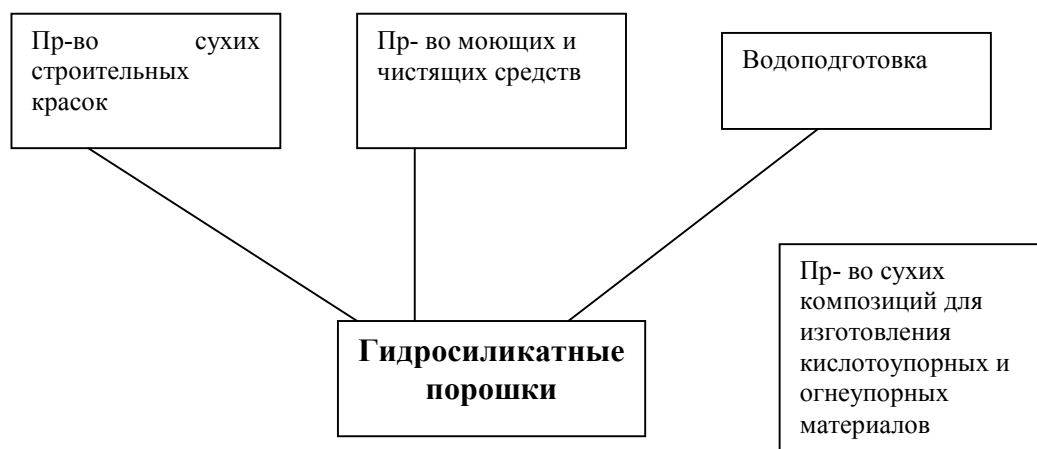
Наименование показателя	Значение показателя			
Марка порошка	«Н»	«С»	«В»	«В» быстро- раствори- мый
1	2	3	4	5
Внешний вид	Белый порошок			
SiO ₂ , мас. %	50,4	55,0	60,6	58,6
Na ₂ O, мас. %	33,6	29,0	22,2	21,4

Окончание таблицы 30

1	2	3	4	5
Силикатный модуль	1,5	2,0	2,8	2,8
Структурно-связанная вода, мас. %	16,0	16,0	17,2	20,0
Размер частиц, мм	не более 0,25			
Насыпная плотность, г/см ³	0,6	0,5	0,8	0,4
Время растворения, мин	1	10	150*	5

* время растворения при 40⁰С – 10 мин.

Крупнейшими европейскими производителями ГСП являются фирмы Arzo-PQ Silika Vof (Голландия), Henkel KGat (Германия). Выпускают гидросиликат-порошки также американская фирма PQ (Philadelphia Quarz), индийская Navtara &Company и др.



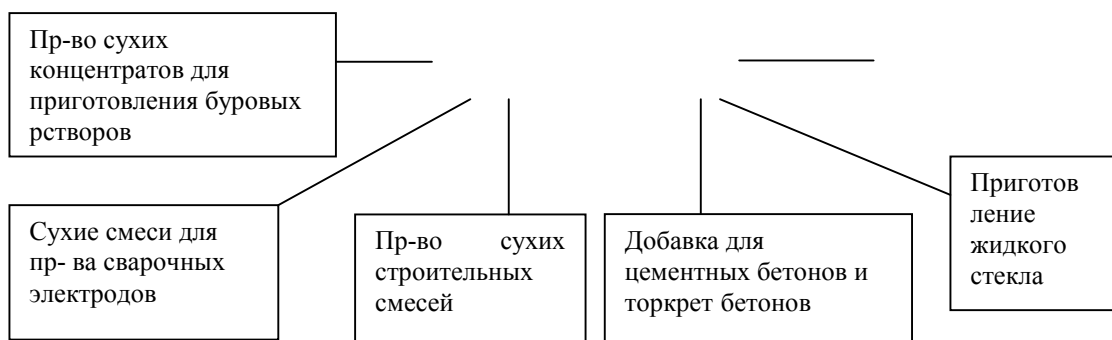
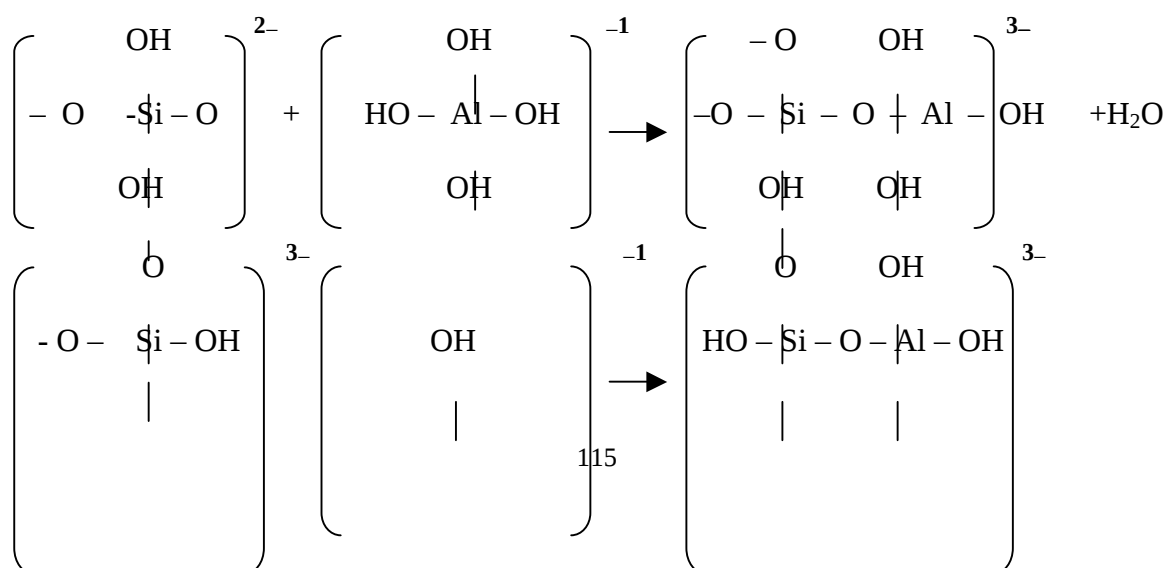


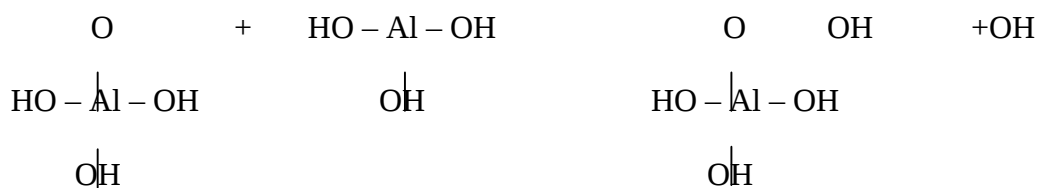
Рис. 11. Области применения гидратированных порошков силикатов щелочных металлов представлены.

1.7.2. Алюмосиликатные связки

С целью придания жидкостекольным связкам повышенных эксплуатационных свойств, таких, как огнеупорность, прочность и водостойкость, их модифицируют специальными добавками. Так, при добавлении щелочного алюмосиликатного раствора к жидкому стеклу происходит резкое снижение вязкости, поскольку увеличение содержания щелочей в нем приводит к разрушению кремнекислородных связей, снижению степени полимеризации и уменьшению вязкости системы. По мере увеличения содержания Al_2O_3 в смешанной связке (несмотря на одновременное увеличение содержания Na_2O) происходит повышение ее вязкости, что связано с ростом количества более жестких в щелочной среде алюмосиликатных связей.

Химические превращения, протекающие при взаимодействии жидкого стекла с алюминатом натрия, можно представить следующим образом:





Возможность совместного присутствия в щелочном растворе комплексов такого типа определяется следующими факторами: узким диапазоном pH раствора, внутри которого сосуществуют оба указанных комплекса; отсутствием химического взаимодействия, приводящего к образованию конденсированных соединений в этой области pH; определенной концентрацией, в которой стабилизируются полимерные группировки. Следует отметить, что активность связующего достигает своего максимального значения при отношении алюмината к жидкому стеклу от 30:70 до 40:60 объемных процентов. Составы со значительным содержанием алюмината натрия представляют интерес в производстве огнеупорных бетонов.

Технология производства одного из видов модифицированной алюмосиликатной связки предусматривает приготовление жидкого стекла путем автоклавного растворения силикат-глыбы; получение щелочного алюминатного раствора растворением в воде щелочных алюминатов или $\text{Al}(\text{OH})_3$ в едких щелочах и смешение щелочного алюминатного раствора с жидким стеклом в заданных соотношениях (рис. 12).

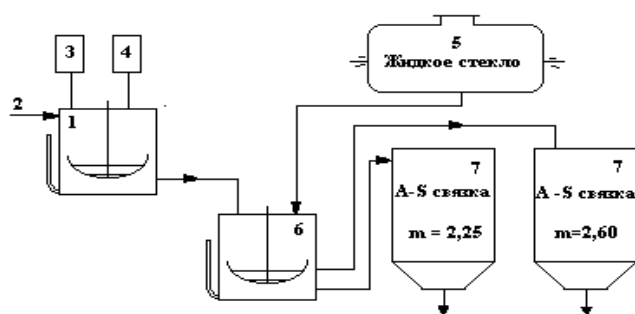


Рис.12. Принципиальная технологическая схема получения алюмосиликатного связующего: 1 – реактор с мешалкой; 2, 3, 4 – дозаторы воды, каустической соды и алюмината натрия; 5 – вращающийся автоклав; 6 – реактор – смеситель; 7 – сборник готового

В реакторе-растворителе 1 готовят щелочной раствор алюмината натрия. Туда же с помощью дозаторов 2, 3, 4 подается вода, сухая каустическая сода и гранулированный алюминат натрия. Массовое соотношение в щелочном растворе $\text{NaAlO}_2:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O}$ от 1:4,2:4,2 до 1:2,7:2,7. Температура реакционной смеси 75–

Плотность получаемого раствора находится в пределах 1,47– 1,54 г/см³. Вместо гранулированного алюмината натрия можно применять щелочной раствор алюмината натрия, получаемого варкой $\text{Al}(\text{OH})_3$ в растворе NaOH . В автоклаве 5 производят растворение силикат-глыбы в воде под давлением 0,3–0,5 МПа и получают жидкое стекло с плотностью $\rho=1,48\text{--}1,52$ г/см³. Температура жидкого стекла при выпуске из автоклава 130⁰С.

В реакторе 6 производится обработка жидкого стекла раствором алюмината натрия. Поскольку в начальный период происходит кратковременное резкое загустевание раствора, то щелочной реагент алюмината натрия вводят в жидкое стекло порциями при интенсивном перемешивании. Приготовленная алюмосиликатная связка поступает в емкость хранения 7, из которой отгружается потребителю. Составы и некоторые свойства алюмосиликатных связок приведены в табл. 31.

Таблица 31

Характеристика алюмосиликатных связок

Модуль жидкого стекла	Объемное соотношение алюмината натрия и жидкого стекла	Массовое соотношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ (на прокаленное вещество)	Плотность, г/см ³	Устойчивость на воздухе, месяц	Прочность при сжатии, МПа, в возрасте, сут.				
					1	3	7	14	28
3	—	—	1,47	—	0	60	165	260	300
3	20/80	36,5/60,5/3	1,478	6	215	390	490	520	600
3	30/70	41,7/52,2/6,1	1,485	6	150	265	450	650	840
3	20/80	36,6/58/5,4	1,482	6	120	300	450	520	700
2	20/80	40/50/10	1,43	6	50	315	375	400	500
1	30/70	53/35,4/11,6	1,54	—	140	250	370	600	600

Кроме натрийалюминатной связки в настоящее время получены калийалюминатные связки, имеющие также очень высокую прочность. Алумосиликатные связки применяют в качестве высокотемпературных, антикоррозийных и декоративных покрытий по различным материалам, в составе огнеупорных бетонов, а также в литейном производстве.

1.7.3. Фосфатные связующие

Хотя по масштабам производства и применения фосфатные связующие уступают жидким и растворимым стеклам, тем не менее уже сейчас место их среди вяжущих специального назначения можно оценить как весьма значительное.

Фосфатные связующие представляют собой жидкие или твердые (порошкообразные) фосфорсодержащие продукты, получаемые, как правило, из фосфорной кислоты путем ее частичной нейтрализации солями летучих кислот. Простейшим представителем фосфатных связующих является сама ортофосфорная кислота (ОФК). Наибольшее распространение в промышленности получили алюмофосфатная (АФС), алюмохромфосфатная (АХФС) и алюмоборфосфатная (АБФС) связки (табл.32).

Таблица 32

Состав и свойства фосфатных связующих

Наименование показателей	Норма			
	АФС	АХФС	АБФС	ОФК
1	2	3	4	5
1. Внешний вид	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор зеленого цвета	Прозрачный раствор	Прозрачный раствор
2. Массовая доля фосфатов в пересчете на P_2O_5 , %, в пределах	40,0–42,5	35–39	36–39	50–52
3. Массовая доля алюминия в пересчете на Al_2O_3 , %, в пределах	8,1–8,5	6,5–9,0	8–9	–
4. Массовая доля в пересчете на Cr_2O_3 , %, в пределах	–	3,5–4,5	–	–

Окончание таблицы 32

1	2	3	4	5
5. Массовая доля бора в пересчете на B_2O_3 , %, в пределах	–	–	1,3–2,0	–
6. Содержание воды, %, в пределах	50–52	47–55	45–50	48–50
7. Плотность, $кг/м^3 \cdot 10^3$	1,6–1,65	1,6–1,75	1,5–1,7	1,6–1,65

Все вышеприведенные связки представляют собой кислые (преимущественно однозамещенные) растворы ортофосфатов соответствующих металлов. Известны также фосфатные связки олигомерного состава с числом атомов фосфора в цепочке Р-О-Р от 3 до 5. Наиболее известный представитель такого вида фосфатных связок является порошкообразный триполифосфат натрия $Na_5P_3O_{10}$, который хорошо растворимым в воде продуктом.

Достаточно хорошо известен и представитель высокополимерных фосфатных связок – полифосфат натрия $Na_nH_2P_nO_{3n+1}$, где $n=5-330$. Полифосфат натрия является хорошо растворимой (до 50%) натриевой солью метафосфорной кислоты и представляет собой стеклообразный продукт, поставляемый потребителям в виде чешуек или порошка.

Свойства фосфатных связок, подобно другим видам неорганических связующих, как правило, не отражают их вяжущую потенцию, которую они могут проявить в смеси с соответствующими наполнителями. Поэтому их качество косвенно оценивают по свойствам композиционных материалов, получаемых на их основе.

Получение мономерной алюмофосфатной связки состоит из следующих стадий:

- разбавление ортофосфорной кислоты;
- дозирование кислоты и гидроксида алюминия;
- ступенчатая нейтрализация кислоты;
- охлаждение связки и ее затаривание.

В качестве сырья для производства АФС используют термическую (ГОСТ 10678-78) или упаренную экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) и технический гидроксид алюминия (ТУ 48-5-128-89). Основным оборудованием в разработанной авторами технологической

схеме является реактор с паровой рубашкой, снабженной пропеллерной мешалкой (рис. 13).

Синтез АФС осуществляется периодическим способом. Ортофосфорная кислота концентрацией 70–75% по H_3PO_4 закачивается из сборника 1 через мерник 3 в реактор 8. Туда же через мерник 4 подается расчетное количество воды для разбавления кислоты примерно до 65% концентрации. С помощью сухого пара температура кислоты в реакторе поднимается до $90\text{--}95^\circ\text{C}$, после чего порционно подают гидроксид алюминия с помощью дозатора 7.

Каждая последующая порция гидроксида алюминия засыпается после прекращения интенсивного газовыделения в реакторе. Окончание синтеза регистрируют по достижении прозрачного раствора АФС, который из реактора 8 насосом 11 подается на охлаждение в сборник 9 и далее на фасовку в полиэтиленовые фляги.

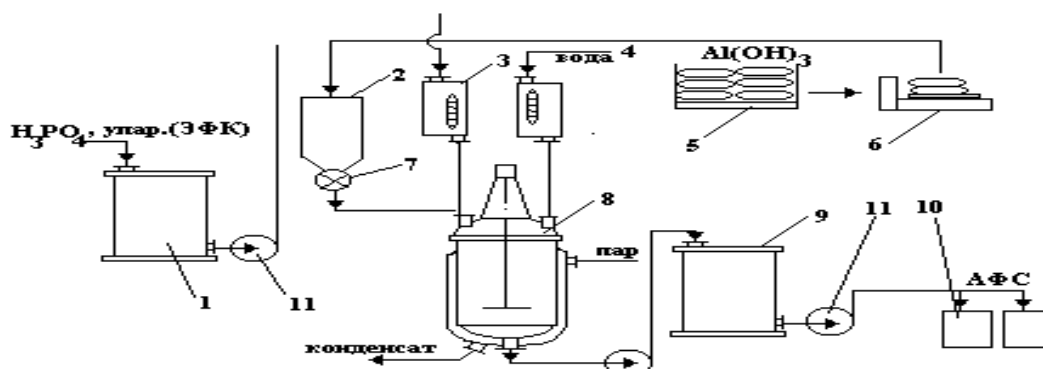


Рис.13 .Принципиальная технологическая схема получения АФС: 1 – сборник ЭФК; 2 – бункер $\text{Al}(\text{OH})_3$; 3, 4 – мерники; 5 – склад гидроксида алюминия; 6 – весы; 7 – весовой дозатор; 8 – реактор; 9 – сборник АФС; 10 – полиэтиленовые фляги с АФС; 11– насосы

Получение полифосфата натрия (ПФН) производится как из термической, так и из очищенной экстракционной фосфорной кислоты. Применение последней является экономически более выгодным по сравнению с дорогостоящей и дефицитной термической кислотой. Производство ПФН включает следующие стадии:

- очистка ЭФК от ионов F и SO_4^{2-} ;
- очистка от ионов алюминия Al^{3+} и остального количества SO_4^{2-} ;

- нейтрализация фосфорной кислоты раствором кальцинированной соды;
- полимеризация раствора мономера;
- слив расплава ПФН из полимеризационной печи;
- закалка плава ПФН;
- измельчение ПФН;
- затаривание ПФН.

Производство ПФН из экстракционной фосфорной кислоты по разработанной авторами технологии (рис.14) осуществляется на Уваровском химическом заводе (Россия).

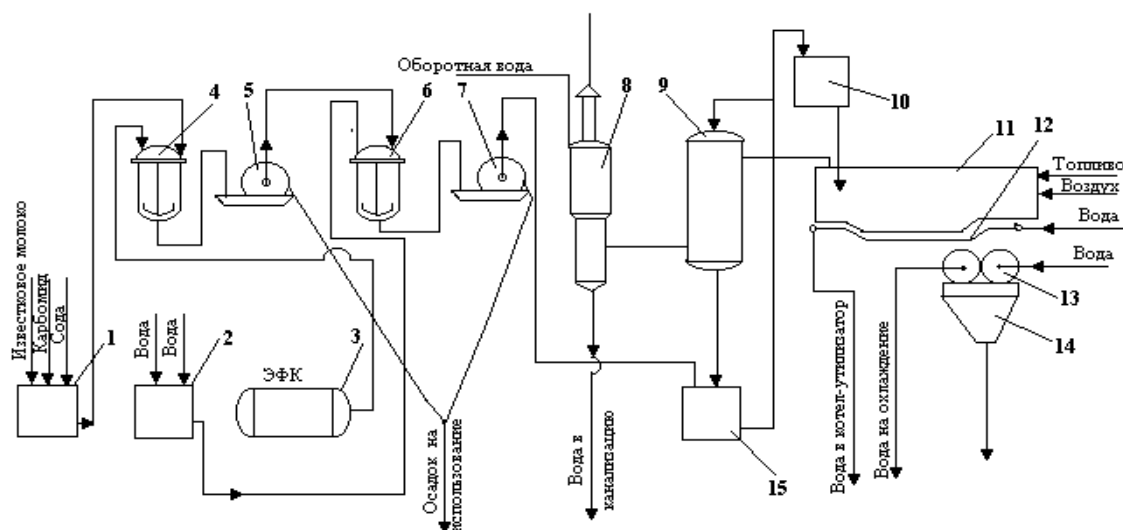


Рис.14. Принципиальная технологическая схема производства ПФН: 1 – сборник ЭФК; 2, 3 – реакторы-растворители для приготовления содового раствора и осадительной суспензии; 4, 6 – реакторы-нейтрализаторы; 5, 7 – барабанные вакуум-фильтры; 8 – абсорбер; 9 – концентратор; 10 – напорный бак; 11 – ванная полимеризационная печь; 12 – гарнисажные трубы; 13 – водоохлаждаемые валки; 14 – бункер готового продукта; 15 – циркуляционный сборник

В реакторе 3 готовится осадительная суспензия из известкового молока, соды и карбамида, которая подается в реактор-нейтрализатор 4 для проведения первой стадии очистки ЭФК, закачиваемой туда из сборника 1. Нейтрализованный продукт поступает на барабанный вакуум-фильтр 5, где отделяется осадок солей, а очищенный раствор ЭФК поступает на вторую стадию очистки в реактор 6. Туда для нейтрализации и очистки закачивается из реактора 2 содовый раствор. Нейтрализованный продукт поступает на барабанный вакуум-фильтр

7, на котором отделяется осадок гипса и солей алюминия. Раствор мономеров, состоящий из дигидрофосфата и гидрофосфата натрия из сборника 15 подается в напорный бак 10, а оттуда самотеком в ванную полимеризационную печь 11 гарнисажного типа. Температура в печи поддерживается на уровне 900–950⁰С за счет сжигания в ней топлива. В печи раствор дегидратируется и плавится с получением расплава, который по летке выпускается на водоохлаждаемые валки 13, на которых происходит закалка плава с получением чешуйчатого продукта, поступающего в бункер 14. После этого происходит его измельчение и затаривание в фанерные барабаны.

2. КОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ И БЕТОНА

2.1. Стойкость цементного камня в агрессивных средах

Цементный камень в бетонных сооружениях, как и любой природный материал, в процессе эксплуатации не остается инертным к окружающей среде и с течением времени подвергается разрушающему воздействию природных и искусственных факторов. Поэтому одним из основных показателей качества портландцемента является его коррозионная устойчивость к воздействию неблагоприятных факторов в процессе твердения и службы изделий и конструкций на его основе. Скорость и интенсивность разрушения строительных материалов определяются не только свойствами самого материала, но агрессивным воздействием на него. Н.А. Мощанский разделил агрессивные воздействия на цементный бетон на 5 групп (табл. 33).

Таблица 33

Классификация агрессивных воздействий на цементный бетон (по Н.А. Мощанскому)

Группа	Вид среды	Разновидность среды	Характер возможного коррозионного воздействия
1	2	3	4
1	Атмосфера	Сухая. Возможно наличие пыли и сухих газов Влажная «чистая» (относительная влажность 60 – 100 %). Возможно наличие пыли и следов слабоагрессивных газов	При температуре до 40–60°C среда практически не агрессивна. Выше 100°C бетон пересушивается и сильно снижается прочность При влажности более 75% наблюдается коррозия арматуры в неплотном бетоне. Насыщенные влагой пористые бетоны сильно разрушаются при циклическом замораживании в открытых конструкциях

		Влажная с наличием агрессивных газов	Агрессивность ко всем материалам резко
--	--	--------------------------------------	--

Продолжение таблицы 33

1	2	3	4
2	Кислые воды	Слабые неорганические кислоты со степенью диссоциации меньше 3% и все органические кислоты и соли, дающие в растворе кислую реакцию Сильные кислоты со степенью диссоциации выше 3% (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ и др.)	усиливается при наличии во влажном воздухе кислых газов, которые, растворяясь в конденсирующейся влаге, образуют кислоты Сильное и быстрое разрушение цементного камня. Агрессивность определяется pH среды и усиливается с повышением температуры среды То же, но в большей степени
3	Щелочные воды	Слабые основания. Известь и растворы соды, аммиака и т. д.) Сильные основания (NaOH, KOH)	Цементный камень относительно устойчив. Быстро разрушаются рыхлые кремнеземистые породы (диатомиты, опоки, опал) То же, но в большей степени. Горячие концентрированные щелочи быстро разрушают заполнитель в цементном бетоне
	Растворы нейтральных солей	Сульфаты (Na₂SO₄, CaSO₄ и т.д.), легко отдающие в раствор сульфат-ионы Магнезиальные соли, выделяющие в раствор ионы магния, например MgCl₂	Ионы SO₄²⁻ быстро разрушают цементный камень, образуя гидросульфоалюминаты кальция и гипс, кристаллизующиеся в цементном камне с увеличением объема Агрессивны благодаря обменным реакциям и разрушению Ca(OH)₂

		Хлориды и другие соли	При неполном погружении пористых изделий насыщают и разрушают их. Изменяют растворимость
--	--	-----------------------	--

Окончание таблицы 33

1	2	3	4
5	Органические жидкости	Глюкозиды (растворы сахара, патока, фруктовые соки и т. д.) Минеральные и органические масла Нефтепродукты	Новообразований в цементном камне В цементных бетонах образуются растворимые сахараты кальция Нарушается сцепление цемента с арматурой, образуются органические кислоты Размягчают минеральные пористые заполнители

Из табл. 33 видно, что цементный камень особенно быстро разрушается в присутствии влаги. По преобладанию внешних отрицательных химических или физических факторов в разрушении цементного камня все коррозионные процессы можно условно разделить на химические и физические, хотя по существу коррозия представляет собой комплекс химических и физико-химических процессов.

2.1.1. Физическая коррозия

К физическим факторам, которые наиболее часто вызывают деструкцию цементного камня и бетона, можно отнести:

- попеременное увлажнение и высыхание;
- попеременное замораживание и оттаивание;
- кристаллизацию в порах солей.

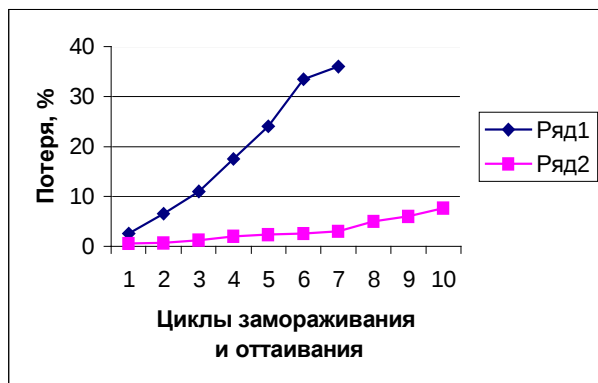
Циклическое увлажнение и высыхание цементного камня вызывает его попеременное набухание и усадку, в результате чего в нем

накапливаются остаточные напряжения, приводящие в конечном итоге к разрушению. Цементы, содержащие активные минеральные добавки осадочного происхождения, разрушаются быстрее, чем бездобавочный портландцемент, особенно при сильном нагреве солнечными лучами. Это объясняется тем, что в таком цементном камне, помимо воздействия физических факторов, начинают проявляться химические факторы, как, например, дегидратация части воды из низкоосновных гидросиликатов кальция, которые образовались из аморфного SiO_2 , минеральных добавок и Ca(OH)_2 . Поэтому пуццолановый цемент, содержащий до 30% активных минеральных добавок, не рекомендуется применять во влажных условиях, для подводных и подземных конструкций.

Способность цементного камня сохранять прочность в условиях попеременного увлажнения и высыхания, а также в сухих условиях, при сильном нагреве солнечными лучами называют его *воздухостойкостью*.

Не менее важным свойством цементного камня является его *морозостойкость* – способность сохранять прочность при циклическом замораживании и оттаивании, особенно в водонасыщенном состоянии. Считается, что разрушение цементного камня происходит за счет давления на стенки пор и капилляров замерзающей воды и льда. Наиболее быстро в насыщенном водой бетоне замерзает «свободная вода», находящаяся в порах и макропорах цементного камня. Это происходит при температурах ниже 0°C , так как в воде содержится некоторое количество Ca(OH)_2 и других щелочных соединений. При дальнейшем охлаждении системы лед начинает образовываться в капиллярах, причем температура замерзания зависит от их размера. В особо мелких гелевых порах замерзание происходит лишь при -70°C . Повышение объема воды и льда вызывает увеличение объема цементного камня, которое может достигать 1–2 мм/м при температурах ниже -5 – 20°C . При оттаивании объем уменьшается, но не достигает первоначального. В результате этого в цементном камне возникают напряжения, которые могут привести к его разрушению. Разрушение стенок пор в цементном камне при замораживании и оттаивании может быть следствием возникновения давления воды, мигрирующей перед фронтом промерзания. Миграция и гидравлическое давление воды обусловлены тем, что лед занимает объем на 10% больший, чем такое

же количество по массе воды. В результате замерзает только 30% находящейся в порах воды. Остаток ее будет вытеснен из пор и по капиллярам в бетон проникает в низлежащие воздушные поры. Таким образом, наличие в бетоне свободных от воды (воздушных) пор



снижает давление замерзающей воды. Пор давление замерзшей воды может Поэтому одним из путей повышени применение воздухововлекающих доба цементного камня образуются меле выполняющие роль запасных емкосте избыточная влага (рис. 15).

В качестве воздухововлекающих или газообразующих доба- вок применяют 0,1–0,25% адипината натрия или омыленного пека, 0,075–0,1% мылонафта, олеиновой кислоты, 0,05–0,2% ГКЖ-10, ГКЖ-11, ГКЖ-94.

Кремнийорганические жидкости ГКЖ –10, ГКЖ-11, ГКЖ- 94, кроме воздухо- или газововлечения, обеспечивают гидрофобизацию поверхности пор, что

Рис. 15. Зависимость потери массы воды от количества знакопеременных температурных циклов: 1 – образец без воздухововлекающей добавки (контрольный); 2 – с 0,1% ПАВ

Такую же роль выполняют и растворы гексафторсиликатов магния, цинка, кальция. Введение воздушных пузырьков в количестве до 3–4% объема бетона также резко повышает его морозостойкость.

Как правило, морозостойкость бетона с воздухововлекающими добавками возрастает на 300–700%, в зависимости от состава бетона. Сульфатостойкость бетона с воздухововлекающими добавками несколько повышается, но далеко не в той степени, как морозостойкость.

Влияние воздухововлечения на прочность бетона зависит от трех факторов: количества вовлеченного воздуха, содержания цемента в

бетоне и характера применяемой добавки. Как правило, воздухововлекающие добавки несколько уменьшают плотность и прочность бетона, причем тем больше, чем выше дозировка добавки.

В «жирных» бетонных смесях эффект действия воздухововлекающих добавок снижается. Многие воздухововлекающие добавки являются пластификаторами, что позволяет снизить водопотребность бетонной смеси.

Снижение В/Ц уменьшает количество «опасных» капиллярных пор, особенно в поздние сроки твердения, и повышает морозостойкость бетона. Наиболее морозостойкие бетоны получают на высокопрочном цементе с высоким содержанием алита, а также сульфатостойких портландцементов. Содержание C_3A в цементе свыше 5–7% резко снижает морозостойкость бетона.

Активные и инертные добавки к цементу увеличивают водопотребность бетонных смесей и понижают его морозостойкость. Пуццолановые и шлаковые портландцементы, содержащие значительное количество таких добавок, отличаются пониженной морозостойкостью. Пропаривание бетона также резко снижает его морозостойкость, так как при этом разрушается тонкопористая структура и образуется значительное количество сообщающихся капиллярных пор.

Высокие температуры, как и низкие, приводят к деструкции бетона. Температурное воздействие на затвердевший цементный камень проявляется начиная с 150–200°C и резко возрастает при 500–700°C. При этих температурах происходит разложение гидратных соединений, в частности $Ca(OH)_2$. Образующийся так называемый вторичный CaO при хранении на воздухе снова гидратируется с увеличением объема, что приводит к дальнейшему снижению прочности или даже к полному разрушению цементного камня. Чтобы уменьшить вредное влияние вторичного CaO , в цемент вводят различные тонкомолотые добавки, которые содержат Al_2O_3 в количестве 0,5–1 мас. %. При нагреве до 600–1200°C эти добавки связывают CaO за счет реакции в твердой фазе. В качестве тонкомолотых добавок не рекомендуется применять тонкомолотый кварц, который при нагреве претерпевает полиморфные превращения, нарушающие структуру материала.

Минеральные добавки осадочного происхождения увеличивают усадочные деформации, что также нежелательно. Наилучшими

добавками является тонкомолотый шамот, керамзит, зола-унос, гранулированный доменный шлак, бальзат, андезит. Прочность образцов из цемента с добавками при нагревании также снижается, но значительно меньше. При нагреве до 1000–1200°C прочность часто начинает увеличиваться. Применение таких цементов с огнеупорными заполнителями дает возможность получить жароупорные бетоны с хорошими технико-экономическими показателями.

2.1.2. Химическая коррозия

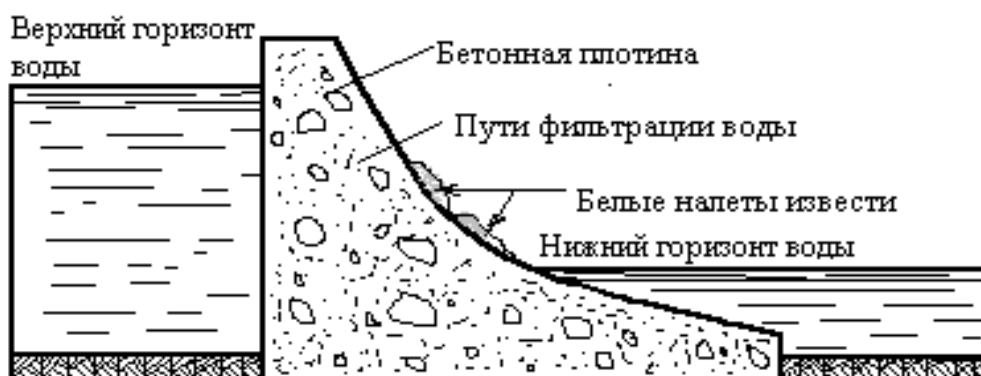
В.М. Москвин разделяет коррозионные процессы, возникающие в цементных бетонах при действии водной среды, на три основных вида:

- коррозия первого вида сопровождается растворением и выносом водой составных частей цементного камня, и в первую очередь $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

- коррозия второго вида возникает в результате обменных реакций между активными составляющими среды и бетона с образованием растворимых или не обладающих вяжущими свойствами продуктов, ослабляющих структуру цементного камня;

- коррозия третьего вида характеризуется внедрением в бетон различных солей с последующим увеличением их объема и разрушением структуры.

Коррозия первого вида носит выщелачивающий характер и протекает в пресных водах при эксплуатации бетона в условиях фильтрации воды, или простого омывания либо под давлением (рис.



16).

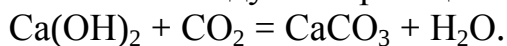
Рис.16. Схема выщелачивания бетона

Пресная вода, проникая внутрь тела бетона по трещинам, порам, капиллярам, растворяет гидроксид кальция (выщелачивает) и выносит его на открытую поверхность, где частично испаряется, а гидроксид кальция подвергается действию углекислоты воздуха с образованием труднорастворимого CaCO_3 . Поскольку в процессе выщелачивания нарушается химическое равновесие между поровой жидкостью и составляющими цементного камня, гидросиликаты, алюминаты и ферриты подвергаются ступенчатому гидролизу, что и ведет к постепенному ослаблению и разрушению бетона.

При длительном воздействии мягких вод на цементный камень и бетон возможно полное вымывание гидроксида кальция с разложением гидратных соединений до аморфных рыхлых гидроксидов кремнезема, глинозема и железа. Но даже частичное вымывание Ca(OH)_2 из бетона приводит к значительному снижению прочности. По данным В.М. Москвина, выщелачивание 15–30% извести из цементного раствора от общего ее содержания в цементном камне вызывает уменьшение его прочности на 40–50%. Появление на открытых поверхностях бетона белых налетов и потеков свидетельствует о протекании в нем процессов выщелачивания, а сопровождающее этот процесс падение прочности дало основание строителям говорить о «белой смерти» бетона.

Выщелачивающее действие воды зависит от содержания в ней растворенных веществ. Так, присутствие в воде солей NaCl и Na_2SO_4 повышает растворимость Ca(OH)_2 в воде, и он быстрее вымывается из бетона.

Несколько предохраняет от данного вида коррозии защитная корка из углекислого кальция, образующаяся на поверхности бетона в результате взаимодействия между гидроксидом кальция и углекислотой воздуха по реакции



Это обусловлено тем, что растворимость CaCO_3 в воде почти в 100 раз меньше растворимости Ca(OH)_2 .

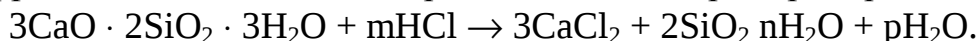
Однако существенное повышение стойкости цементного камня в пресных водах достигается введением в цемент гидравлических добавок. Они связывают Ca(OH)_2 в малорастворимое соединение –

гидросиликат кальция по реакции $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2 + (n-1) \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Кроме того, упрочняющий эффект может достигаться вследствие наличия в воде бикарбонатов кальция и магния, которые, взаимодействуя с гидроксидом кальция по реакции $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, образуют труднорастворимый CaCO_3 .

В условиях действия агрессивных выщелачивающих вод следует применять цементы, выделяющие при твердении минимальное количество свободного Ca(OH)_2 , т. е. с ограниченным содержанием C_3S (не более 50%).

Коррозия второго типа носит общекислотный характер и проявляется при взаимодействии цементного камня с неорганическими и органическими кислотами, которые могут встречаться в сточных водах промышленных предприятий, проникающих в почву и разрушающих бетонные фундаменты, коллекторы и другие подземные сооружения. В атмосферных выбросах промышленных предприятий могут содержаться хлор, хлористый водород, ангидриды серной и других кислот, которые при растворении во влаге, адсорбированной поверхностью железобетонных конструкций, образуют соответствующие кислоты. Кислотная коррозия происходит при действии растворов любых кислот, имеющих значение $\text{pH} < 7$. Исключение составляют поликремневая и кремнефтористоводородная кислоты. В зависимости от концентрации кислоты и pH среды кислотная коррозия протекает более или менее интенсивно. В первую очередь разрушаются поверхностные карбонизированные слои бетона. Кислоты взаимодействуют со всеми компонентами цементного камня с образованием легкорастворимых солей, которые вымываются из бетона, а нерастворимые остатки гидратов силикатов, алюминатов и ферритов выделяются в виде рыхлых масс, например по реакции



Все разновидности портландцемента являются некислотостойкими и подвергаются быстрому разрушению в присутствии низкоконцентрированных (1%) растворов HCl , H_2SO_4 , HNO_3 и 5% H_3PO_4 , причем повышение температуры еще более ускоряет этот процесс.

Кислотная коррозия происходит и в силосных ямах, где при брожении силоса образуются уксусная и молочная кислоты,

являющиеся сильными агрессорами по отношению к цементному камню.

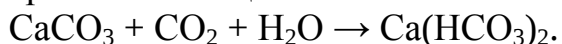
Защитить бетон от кислотной коррозии очень трудно. Поэтому его для агрессивных кислых сред изготавливают на специальных кислотостойких цементах и заполнителях либо предохраняют от нанесения на его поверхность полимерных или других покрытий.

Коррозия третьего типа носит углекислотный характер. Хотя CO_2 в воде образует угольную кислоту, воздействие ее на цементный камень, тем не менее, отличается от обычной кислотной коррозии. Разрушение цементного камня наблюдается только при повышенных концентрациях CO_2 в воде.

В первый момент взаимодействия угольной кислоты с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отмечается упрочнение цементного камня за счет образования малорастворимого CaCO_3 по реакции



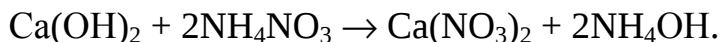
Однако в ходе дальнейшей карбонизации происходит разрушение ранее образовавшейся пленки с получением хорошо растворимого бикарбоната кальция:



Эта реакция обратима, и при уменьшении концентрации CO_2 в воде равновесие реакции сместится влево. Предельную концентрацию CO_2 , находящуюся в равновесии с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в растворе, при которой не наблюдается разрушение, называют «равновесной» неагрессивной. Повышение содержания угольной кислоты в воде понижает концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе, что сопровождается растворением кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, высокоосновных гидроалюминатов и силикатов кальция. Такая избыточная угольная кислота называется агрессивной. Углекислая коррозия воздействует на бетон тем слабее, чем больше жесткость воды, (обусловленная содержанием в ней $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$). Как правило, агрессивная угольная кислота присутствует лишь в чистых водах. По экспериментальным данным, скорость действия агрессивной CO_2 растёт примерно пропорционально квадрату ее концентрации. Для предотвращения углекислотной коррозии вокруг бетонных конструкций устраивают засыпки из карбонатных пород, способствующие смягчению агрессивности воды при ее фильтрации через бетон.

Разрушение под действием минеральных удобрений. Очень быстрое разрушение наблюдается при воздействии на бетон азотных

удобрений – сульфата аммония и аммиачной селитры. При воздействии воды аммиачная селитра подвергается гидролизу с образованием кислой среды и в дальнейшем, взаимодействуя с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образует хорошо растворимый нитрат кальция, легко вымываемый водой.



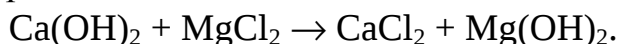
Весьма агрессивен простой суперфосфат, состоящий из $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и гипса. Хлористый калий повышает растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и ускоряет коррозию бетона. Однако быстрое разрушение бетона на калийных комбинатах не может быть объяснено только выщелачиванием. В данном случае одновременно с химической коррозией протекает и физическая, обусловленная постепенным накоплением солей в порах бетона с последующей кристаллизацией и разрушением структуры бетона. В чистом виде солевая форма физической коррозии наблюдается, когда благодаря капиллярному подсосу и осмотическому давлению солевые растворы систематически проникают в поры цементного камня при одновременном испарении воды из них. Концентрация солевых растворов возрастает до насыщенного состояния, и из них начинается выделение кристаллов, постепенно заполняющих поры. В капиллярах возникают большие напряжения, которые приводят к деформации или даже разрушению цементного камня. Особенно большие напряжения (десятки МПа) в цементном камне возникают в том случае, если вначале безводные или средние соли (Na_2SO_4 , MgSO_4) начинают переходить в кристаллогидраты типа $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Эти переходы сопровождаются увеличением объема твердой фазы в 2–3 раза.

При подсосе 5%-ных растворов различных солей в течение 3 месяцев кристаллизационное давление может достигать: для растворов Na_2SO_4 – 4,4; MgSO_4 – 3,6; NaCl – 2,7; CaSO_4 – 0,09 МПа.

Раствор солей, который может образовываться в грунте при наличии в нем более 1% водорастворимых солей или при высокой минерализации грунтовых вод, медленно проникает в тело бетона. При высоких температурах (28–30°C) и низкой относительной влажности воздуха (30% и менее) происходит интенсивное испарение воды, обычно на высоте 10–30 см от поверхности земли. Создаются условия для кристаллизации солей, вызывающих впоследствии разрушение конструкции. Уменьшению разрушающего воздействия

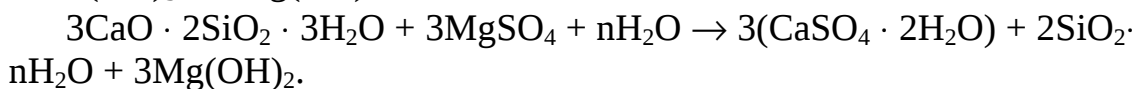
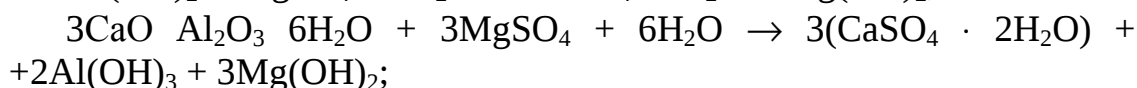
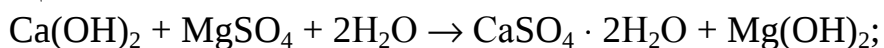
солевой коррозии помогает снижение пористости, особенно открытой цементного камня, а также его гидрофобизация, при которой резко снижается капиллярный подсос.

Магнезиальная коррозия проявляется как от действия катиона, так и от аниона. Если в воде растворена какая-нибудь соль магния, кроме сульфата, то наступает магнезиальная коррозия. Вода, содержащая, например, хлористый магний, взаимодействует прежде всего с гидроксидом кальция цементного камня по реакции



Хлорид кальция, будучи легкорастворимым в воде, вымывается из бетона, а осадок Mg(OH)_2 , являясь рыхлым, также играет негативную роль. Коррозия цементного камня под действием MgCl_2 становится значительной, если ее концентрация в воде превышает 1,5–2%.

В присутствии сульфата-иона магнезиальная коррозия проявляется наиболее сильно поскольку дополнительно протекают реакции:



Образующийся в результате обменных реакций гипс взаимодействует с гидроалюминатом кальция затвердевшего цементного камня с образованием малорастворимого этtringита $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$.

В результате этой реакции первоначальный объем C_3AH_6 увеличивается в 2,86 раза, что вызывает в затвердевшем цементном камне большие внутренние напряжения, появление трещин и его разрушение.

Аналогично происходит разрушение цементного камня при действии на него воды, содержащей сульфатные ионы в количестве более 250 мг/л. Это явление называют *сульфоалюминатной коррозией*, и ее считают одной из самых опасных при твердении цементного камня. Чаще всего сульфоалюминатная коррозия имеет место при воздействии на бетон морской воды, также в загипсованных почвах или сточных водах, содержащих сульфат натрия.

Эффективной мерой борьбы с сульфатоалюминатной коррозией бетона является применение специальных цементов с пониженным содержанием в их составе C_3S , C_3A и C_4AF .

Коррозия под влиянием органических веществ. Органические кислоты, как и неорганические, быстро разрушают цементный камень. Наибольшей агрессивностью отличаются уксусная, молочная и винная кислоты. Эти кислоты могут образовываться как продукт жизнедеятельности некоторых патогенных грибов, бактерий, водорослей, мхов, лишайников. Прямое или косвенное действие низших форм живых организмов на внешний вид или технические свойства бетона называется *биокоррозией*. Серьезные биоповреждения поверхности бетона отмечаются на сахарных, молочных, пивоваренных, консервных заводах, на которых бетонные полы приходится менять каждые шесть месяцев. Деструкция поверхности бетона в результате био коррозии наблюдается во влажных и плохо проветриваемых помещениях – шахтах, туннелях, плавательных бассейнах и банях.

Чрезвычайно быстрое разрушение бетона на предприятиях пищевой промышленности обусловлено еще и тем, что растворы сахара, глицерина, взаимодействуя с компонентами цементного камня, образуют хорошо растворимые сахараты и глицераты кальция. Масла, содержащие кислоты жирного ряда (рыбий жир, хлопковое масло и т. п.) и ненасыщенные кислоты (олеиновую, стеариновую), вступая в реакцию с $Ca(OH)_2$ цементного камня, омыляют их, образуя соли жирных кислот и спирт.

Щелочная коррозия может протекать в двух формах: под влиянием щелочей, имеющих в самом цементе, и под действием внешних концентрированных щелочей. В составе клинкера всегда содержится некоторое количество щелочных соединений. Оксид калия в основном находится в составе твердого раствора на основе C_3S . При гидратации цемента щелочные оксиды взаимодействуют с водой и в виде гидратированных соединений накапливаются в жидкой фазе. Концентрация щелочей в жидкой фазе зависит от содержания их в цементе, В/Ц и в определенных условиях может достигнуть 50 г/л. Если в составе заполнителей содержатся такие минералы, как опал, кремнистый сланец, деформированный кварц, халцедон и некоторые другие, они вступают при обычной температуре в разрушительные для бетона реакции со щелочами. В результате таких реакций появляются студенистые гелеобразные

отложения белого цвета состава $\{Na_2O \cdot mSiO_2\}$ аq и $\{pK_2O \cdot nSiO_2\}$ аq, которые набухают в результате адсорбции воды; появляется сеть трещин, поверхность бетона вспучивается и шелушится. Разрушение бетона может происходить через 10–15 лет после возведения сооружений, как это имело место в многочисленных случаях. Большинство авторов объясняют разрушение цементного камня при щелочной коррозии образованием гелей и поглощением ими воды, в результате чего развивается осмотическое давление, создающее напряжение. Они-то, гели, растягивают и разрывают цементный камень.

Растворы щелочей, высыхая под влиянием CO_2 воздуха, превращаются в Na_2CO_3 и K_2CO_3 , затем, кристаллизуясь, расширяются в объеме и разрушают цементный камень. Для предупреждения щелочной коррозии существуют различные способы, к числу важнейших относится ограничение общего содержания щелочей в цементе до 0,6%, введение активных минеральных и воздухововлекающих добавок.

2.2. Меры борьбы с коррозией цементного камня и бетона

Различные цементы противостоят агрессивным воздействиям по-разному. Обычно стойкость цементного камня оценивают по коэффициенту стойкости (КС), который представляет собой отношение прочности образцов, хранившихся в агрессивном растворе, к прочности образцов-близнецов, которые хранились в течение шести месяцев в воде. Если КС будет выше 0,85, цемент считается стойким. Однако такая оценка является весьма приблизительной, поскольку в бетонных конструкциях стойкость цементного камня будет зависеть от таких факторов, как скорость фильтрации, толщина конструкции и характер нагрузки на нее, а также от условий эксплуатации (попеременное увлажнение и высыхание, циклическое замораживание и др.). На практике интенсивность коррозии различных строительных материалов оценивают по шестибальной системе от 0 до 5. Балл отражает глубину коррозии бетона за год. Например, при практически полном отсутствии агрессивной среды глубина коррозии составляет 0,001 мм/год, что соответствует условному баллу – 0. При весьма сильной агрессивности среды глубина поражения бетона составляет 100 мм/год, что соответствует баллу 5.

Для снижения агрессивных воздействий среды на бетон разработаны специальные мероприятия, основными из которых являются следующие:

- применение специальных цементов с относительно малым содержанием алита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. Как указывалось выше, алит при гидратации выделяет большое количество Ca(OH)_2 , который при фильтрации воды легко вымывается или вступает в реакции замещения с катионами растворенных солей. Алюминаты и алюмоферриты кальция при наличии в воде иона SO_4^{2-} становятся источником образования этtringита, вызывающего вредные напряжения в цементном камне. По этой же причине при помоле цемента необходимо вводить в него такое количество гипса, которое должно полностью вступить в реакцию в первые сутки твердения;

- ведение в состав цемента при помоле клинкера кислых минеральных добавок вулканического или осадочного происхождения, которые в количестве от 20 до 40% содержат активный кремнезем. Активный кремнезем взаимодействует с выделяющимся Ca(OH)_2 с образованием труднорастворимого CSH(V) ;

- повышение тонкости помола цемента до удельной поверхности 4000–4500 $\text{см}^2/\text{г}$, что способствует получению плотного цементного камня с высокой водонепроницаемостью, исключающей миграцию агрессивной среды. Кроме этого, с повышением тонкости помола цемента растет и дисперсность C_3A ; соответственно возрастает однородность распределения этtringита в цементном камне, вследствие чего амортизируются напряжения в бетоне. Так как повышение тонкости помола может вызвать нежелательное увеличение водопотребности, рекомендуется использование их пластификаторов СДБ или ЛСТМ-2, вводимых в количестве 0,15–0,25% от массы цемента;

- правильный подбор соотношения между цементом, мелким и крупным заполнителем при назначении состава бетона и уменьшение В/Ц, введение 0,02% пластифицирующих добавок и ряда гидрофобных веществ;

- хорошее уплотнение бетонной массы, применяя вибрирование, вакуумирование, адсорбирующую опалубку;

- защита поверхности бетона специальными приемами, такими, как железнение и флюатирование. Железнение – это втирание в

массив бетона тонкого слоя цементного раствора. Оно особенно эффективно, если используется расширяющийся цемент, цементный камень которого намного плотнее портландцемента. Применение расширяющегося цемента позволяет обеспечить значительное снижение газо-, водо- и рассолопроницаемости бетона.

Флюатирование – это обработка поверхности бетона кремнефтористой кислотой или водными растворами ее солей: $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Взаимодействие этих солей с гидроксидом кальция приводит к образованию нерастворимого фтористого кальция и кремнезема:



Отложение продуктов таких реакций в порах бетона увеличивает плотность и стойкость его структуры. При глубоком флюатировании прочность и стойкость бетона (в растворах HCl , H_2SO_4 , в уксусной и молочной кислотах, льняном масле) повышается соответственно в 2–10 раз. В ряде случаев флюатирование бетона осуществляется обработкой бетона газообразным SiF_4 под давлением 0,4 МПа. Эту операцию называют ократированием, по названию голландской фирмы «Ократ», которая разработала такую технологию.

Пропитка бетона композициями на основе полимеров в целях повышения его водонепроницаемости и прочности широко применяется в некоторых зарубежных странах. В качестве полимерных пропиточных составов применяют дивинилстирольный латекс СКС-65ГП, водно-спиртовые растворы кремнийорганических жидкостей ГКЖ-10 и ГКЖ-94 (силиконаты и алюмосиликанаты натрия жидкие) и т. д. Введение в цементный камень водорастворимых полимеров, как при пропитке, так и при объемной гидрофобизации на стадии изготовления бетона, приводит к снижению микропористости и вызывает уменьшение размера пор (радиус пор $100 \cdot 10^{-10}$ м). Высокая прочность связи Si–O при применении ГКЖ-94 обеспечивает термическую и механическую прочность этих соединений, а гибкие органические радикалы придают им повышенные термические свойства. В последние годы появились работы, указывающие на эффективное повышение долговечности и прочности бетонов путем пропитки их расплавленной серой, так как заполнение пор эластичной серой снижает концентрации напряжений между отдельными кристаллами и увеличивает содержание твердой фазы в пористом теле.

Пропитка является очень трудоемкой и дорогой операцией. Поэтому до настоящего времени наиболее распространенным способом предотвращения проникновения агрессивной среды в бетон является гидроизоляция. С этой целью сооружения защищают различными непроницаемыми покрытиями – битумными и асфальтовыми обмазками, а также некоторыми полимерными композициями. Гидроизоляционные покрытия оказываются эффективными лишь в том случае, если они обладают достаточной эластичностью, препятствующей образованию в них трещин и отслаиванию от бетона.

Следует отметить, что сборные бетонные и железобетонные конструкции, прошедшие гидротермальную обработку (особенно автоклавную), имеют повышенную солестойкость, поскольку реакции типа $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ прекращаются, а образовавшиеся гидрогранаты $3\text{CaO(Al,Fe)}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обладают высокой устойчивостью.

Известно, что карбонизация бетона углекислотой воздуха заметно повышает его стойкость. Однако естественная карбонизация в плотных бетонах невелика и составляет лишь 1мм в год. Предложения по искусственной карбонизации бетона не получили широкого применения, так как хотя прочность, плотность и солестойкость бетонов при воздействии CO_2 воздуха возрастают, но одновременно усиливаются усадочные явления, а в присутствии влаги ускоряется разложение соединений типа CSH, что приводит лишь к незначительному повышению солестойкости.

3. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

3.1. Изделия на основе гипсовых вяжущих

Гипсокартонные листы (ГКЛ) являются отделочным материалом, состоящим из сердечника на основе строительного гипса с минеральными или органическими добавками или без добавок и картона, прочно склеенного гипсом. Гипсовый сердечник листа покрывается с обеих сторон картоном, причем непокрытыми остаются только обрезанные торцы листа.

Гипсокартонные листы являются самыми массовыми изделиями, производимыми из гипса, и применяются для внутренней отделки помещений, заменяя мокрую штукатурку потолков и стен, а также для устройства межкомнатных перегородок. Применение ГКЛ не только значительно ускоряет проведение отделочных работ, но также и сокращает время, связанное с сушкой оштукатуренных поверхностей. Использование ГКЛ снижает в 1,5–2 раза затраты рабочей силы.

Технические характеристики ГКЛ следующие:

Размеры, мм:

Длина	2500–4800
Ширина	600–1200
Толщина	8–25
Объемная масса, кг \ м ³	850–950
Прочность при изгибе, МПа	2,5–5,2
Влажность, % не более	1

Исходными материалами в производстве ГКЛ являются строительный гипс марки Г-4 и облицовочный картон. Применяется также ряд вспомогательных материалов: ускорители и замедлители схватывания, рубленое стекловолокно, улучшающие работу ГКЛ на изгиб, клееканифольный пенообразователь, различные клеи для прочного склеивания гипсового сердечника с картоном, а также кромок верхнего и нижнего картона и т. д.

Клееканифольный пенообразователь увеличивает пористость гипсовой основы (сердечника) и снижает объемную массу ГКЛ, что обеспечивает улучшение их звуко- и теплоизоляционных свойств.

Кроме того, часто с целью снижения горючести данного строительного материала в состав гипсового сердечника вводят антипирены, снижающие горючесть ГКЛ, а также фунгицидные добавки, предотвращающие появление в них вредных микроорганизмов.

Гипсокартонные листы изготавливают на конвейерах (рис.17).

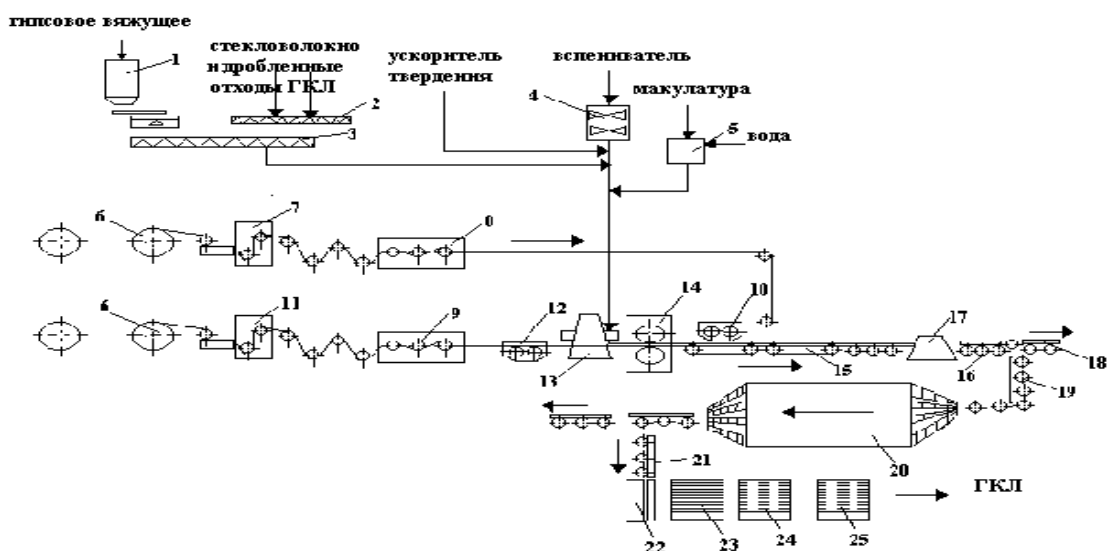


Рис 17 Технологическая схема производства ГКЛ: 1 – приемный бункер гипсового вяжущего; 2 – шнек рубленого стекловолокна; 3 – шнек смешения сухих материалов; 4 – пеногенератор; 5 – сборник для хранения пульпы из макулатуры; 6 – картон в рулоне; 7, 11 – узлы размотки картона; 8, 9 – станция натяжения картона; 12 – ванна для намазки картона; 13 – гипсомешалка; 14 – формовочный узел; 15 – конвейеры схватывания; 16 – роликовый конвейер; 17 – ножницы; 18 – линия некондиционных листов; 19 – линия влажных листов; 20 – сушилка; 21 – линия сухих листов; 22 – стол складирования, 23 – штабелеукладчик; 24 – упаковка листов; 25 – упаковка в полиэтиленовую пленку

Производство ГКЛ состоит из следующих операций:

- дозирование и смешение сухих компонентов формовочной массы (гипсового вяжущего, рубленого стекловолокна, добавок различного назначения, в том числе молотого $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве инициатора кристаллизации тонкоизмельченных отходов листов);
- приготовление водного раствора заданной концентрации ускорителя твердения, в качестве которого обычно применяют калий сернокислый;
- получение пены на основе клееканифольной эмульсии;
- получение водной пульпы из макулатуры и отходов картона и крахмала;
- получение однородной пеногипсовой массы в специальном смесителе, снабженном высокооборотистым перемешивающим устройством;
- формование ленты гипсового листа, разрезка его и передача на сушку;
- сушка листов, выгрузка из сушилки и сортировка;
- складирование и пакетирование.

Гипсовое вяжущее из силосов пневмотранспортом подают в приемный бункер 1, из которого оно поступает в весовой дозатор и направляется на смешение с отдозированным рубленым стекловолокном и дробленными (до частиц размером 150 мкм) отходами листов. Смешение происходит в шнеке 3, после чего смесь направляется в смеситель 13, в который из сборника 5 дозируется пульпа макулатуры, а из емкости 4 в водный раствор ускорителя твердения.

Для приготовления пульпы макулатуру и отходы картона измельчают совместно с водой и крахмалом или топиоковой мукой в дробилке и рыхлителе и подают в емкость для хранения 5, из которой

она дозируется в гипсобетономешалку. Туда же самотеком поступает полученная в пеногенераторе 4 пена.

Приготовленная пеногипсовая масса подается на формовочный стол, где наносится на нижнюю картонную ленту с предварительно загнутыми краями, и накрывается верхним картоном.

Плоскость склейки верхнего картона с нижним смазывают раствором ПАВ, а поверхность соприкосновения верхнего и нижнего картона с пеногипсовой массой смачивают специальным составом. Гипсовую ленту (сердечник), покрытую с двух сторон картоном, пропускают между формирующими валками. После схватывания гипсового теста ленту разрезают на нужные форматы и направляют в двухзонную сушилку, в которой в качестве сушильного агента используют газовоздушную смесь. Высушенные листы разбраковывают, штабелируют и упаковывают в термоусадочную полиэтиленовую пленку.

Производство гипсовых и гипсобетонных панелей. Для сооружения внутренних перегородок в современном строительстве широко применяются гипсовые и гипсобетонные плиты и панели.

Малоразмерные плиты из гипса или из гипса с добавками изготавливают на карусельных машинах или в формах-вагонетках. Крупноразмерные панели изготавливают стендовым или прокатным способом. Основным сырьем для производства гипсовых плит и панелей служит строительный или высокопрочный гипс. В качестве заполнителей применяют главным образом древесные опилки, топливные и металлургические шлаки, кирпичный щебень, песок и др. Для регулирования водопотребности и сроков схватывания и твердения гипсовой массы применяют различные добавки (первичный или вторичный двуводный гипс, активированный клей, кератиновый замедлитель БС и другие вяжущие).

Гипсовые стеновые блоки производят в виде полнотелых прямоугольных параллелепипедов на карусельной установке/

Гипсовое вяжущее и добавки скребковым питателем подают в винтовой смеситель, а затем в форму поворотного стола. После схватывания и набора необходимой механической прочности блоки выталкиваются на ленточный конвейер, по ходу которого установлены механизм разворота изделий и счетный механизм. В конце конвейера установлены механизмы штабелеровки гипсовых блоков.

Производительность карусельной установки составляет 800

блоков/ч.

Плиты гипсовые для перегородок выпускаются размером 900×300×100(80); 800×400×100(80); 600×300×100(80); 667×500×100(80) мм из полуводного гипса марок Г-2, Г-7 с минеральными или органическими заполнителями или без заполнителей. На торцевых гранях плит имеются пазы или выступы на всех гранях. Последняя конструкция, так называемая пазогребневая, является более совершенной.

В качестве ускорителей схватывания используют отходы бракованных плит и обрезки, предварительно измельченные в молотковой дробилке.

3.2. Технология строительных материалов на основе известковых вяжущих

3.2.1. Виды изделий автоклавного твердения

Широко известные в настоящее время изделия из силикатного бетона автоклавного твердения впервые были получены в 1854 году Михаэлисом, который предложил обрабатывать известково-песчаную смесь, отформованную в виде кирпичей, в автоклаве при давлении пара 0,9 МПа.

Промышленное производство силикатного кирпича впервые было налажено в Германии в 1889 году, в России в 1901 году уже действовало 9 заводов силикатного кирпича. Широкому распространению силикато-бетонных изделий способствовала их более низкая стоимость по сравнению с керамическим кирпичом. Они требуют меньших капиталовложений на организацию их производства в отличие от железобетонных изделий, а также дают возможность изготовления широкого спектра различных изделий из распространенных сырьевых материалов – извести, песка, отходов производства.

Силикатные бетоны можно классифицировать по различным признакам: объемной массе, крупности заполнителя, методам формования, прочности, структуре и т. д.

По объемной плотности силикатные бетоны можно разделить на:

- плотные и тяжелые с объемной плотностью 1800–2500 кг/м³;
- легкие с объемной плотностью 500–1800 кг/м³;

- особо легкие с объемной плотностью менее 500 кг/м³.

Силикатные бетоны могут включать крупные и мелкие заполнители и подразделяются на крупнозернистые и мелкозернистые. Изделия из силикатного бетона могут изготавливаться литьем, прессованием, вибропрокатом, центрифугированием и т. д.

По прочности силикатные бетоны можно подразделить на: бетоны с малой прочностью – до 15 МПа, средней прочности – 20–50 МПа, высокопрочные – более 50 МПа.

По назначению бетоны различают:

- Несмотря теплоизоляционные с объемной плотностью меньше 500 кг /м³;
- конструктивно- теплоизоляционные с объемной плотностью 500–1400 кг /м³;
- конструкционные с объемной плотностью более 1400 кг/м³ с маркой не менее 50.

на большое разнообразие силикатных бетонов, а следовательно, и технологий их получения, общим для них является наличие следующих технологических операций:

- подготовка сырьевых материалов (обогащение, фракционирование);
- помол компонентов и приготовление вяжущего;
- смешение компонентов в заданных соотношениях и получение формовочной смеси;
- формование, выдержка, автоклавная обработка, калибровка, сортировка и при необходимости отделка.

3.2.2. Сырьевые материалы

Учитывая, что свойства сырьевых материалов во многом определяют выбор схемы производства, а также качество и долговечность получаемых изделий, условно все сырьевые материалы подразделяются на два класса – А и Б.

К классу А относится химически активное сырье с размером зерен менее 0,1 мм, которое, в свою очередь, включает 6 групп материалов.

К группе 1 отнесены оксиды и гидроксиды кальция, которые требуют обязательного присутствия в смеси кислого компонента, например содержащего SiO₂. К этой группе отнесены кальциевая, гидравлическая и маломagneзиальная известь. Отнесенные к первой

группе высокомагнезиальная известь, а также каустический доломит могут применяться только с использованием особых технологических приемов.

Во вторую группу входят цементы с коэффициентом основности ($K_{осн}$) больше 1,6, определяемым по формуле

$$K_{осн} = \frac{(CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{0,93SiO_2} > 1,6,$$

где $R_2O - K_2O, Na_2O$.

Сюда включают портландцемент и его производные, а также цементы автоклавного твердения. Они могут применяться без добавок, хотя полезно введение высококремнеземистых компонентов и солей типа $CaCl_2$, гипса и т. д.

К третьей группе отнесены силикаты кальция и магния, имеющие $K_{осн}$ меньше 1,6. В нее входят основные магматические породы, отходы промышленности (шлаки, золы, спеки). В зависимости от $K_{осн}$ эти материалы обычно требуют подшихтовки кислым или основным компонентом.

В четвертую группу включены различные природные силикаты и алюмосиликаты, а в пятую – их аналоги, используемые как кислые эффективные добавки.

В шестую группу входят добавки специального назначения. Это интенсификаторы синтеза гидросиликатов, добавки, улучшающие формуемость, газообразователи и т. д.

К классу Б отнесено химически активное сырье с размером зерен более 0,1 мм. Химический и минералогический его мало влияет на физико-механические свойства изделий. Желательно применять сырье, содержащее SiO_2 в виде хорошо закристаллизованных соединений. Включение в состав сырья минералов с совершенной спайностью (например, слюд) нежелательно. Сырьевые материалы класса Б подразделяются на две группы. К первой группе относится мелкий заполнитель (пески, золы, шлаки) с размером зерен от 0,1 до 5 мм. Во вторую группу входит крупный заполнитель с размером зерен от 5 до 80 мм. Это гравий, щебень, пористые заполнители.

Из приведенной классификации видно, что спектр сырьевых материалов для производства силикатных бетонов весьма широк. Однако на практике наиболее часто используют следующие материалы.

Известь. Для приготовления силикатного бетона, газосиликата наиболее часто применяют маломagneзиальную известь с активностью (суммарным содержанием CaO и MgO) не менее 70%. В ней содержание MgO должно быть не более 5%, а в ряде случаев не более 1,5%. Согласно ГОСТ 9179-70, допускается применение магнезиальной и доломитовой извести с содержанием MgO более 5% при условии выдерживания образцами испытаний на равномерность изменения объема. В извести не должно быть пережога более 2%. Скорость гашения извести должна быть 5–15 мин, а экзотермия 70–90⁰С. Обычно такую известь получают скоростным обжигом, исключаяющим пассивацию MgO .

Известково-белитовое вяжущее (ИБВ). Получают обжигом карбонатных пород и песка при 1100⁰С во вращающейся печи. В нем содержится примерно 16% свободного SiO_2 , 45% свободного CaO и 33% белита. Возможно и иное соотношение компонентов, но свободного оксида кальция должно быть не менее 20%. Удельная поверхность известково-белитового вяжущего должна составлять не менее 5000 см²/г. ИБВ может достойно конкурировать с портландцементом, применяющимся при производстве ячеистого бетона, так как энергоемкость его получения ниже, чем портландцемента.

Портландцемент и другие клинкерные цементы. Применяются обычно при производстве ячеистых бетонов. Марка портландцемента должна быть М 400–500 по ГОСТ 1078–85, без активных минеральных добавок при содержании алита не менее 50%, а трехкальциевого алюмината – не более 6%. Удельная поверхность цемента не менее 3000 см²/г, начало схватывания – не позднее 2 ч, а конец – не позднее 4 ч после затворения.

Песок. В состав силикатных масс песок вводится в количестве 85–90 %, и он играет важную роль в формировании свойств изделий. Пески подразделяются на природные и искусственные. Природные пески – это продукты выветривания коренных и осадочных пород. Искусственные пески получают при дроблении горных пород, топливных и доменных шлаков. Минералогический состав песков может быть весьма пестрым (табл. 34).

Раньше считалось, что для производства силикатного кирпича пригодны только кварцевые пески. Однако последние работы по использованию песков с полевошпатовыми примесями подвергли сомнению справедливость такого утверждения. Согласно

современным требованиям, кварцевый песок для производства высокопрочных и ячеистых бетонов должен содержать несвязанного SiO_2 не менее 70%, щелочей (в пересчете на Na_2O) – не более 3,5–2,7%, сернистых и слюдистых соединений (в пересчете на SO_3) – не более 0,5%, пылевидных, илистых и глинистых частиц – не более 5%. Искусственные пески, получаемые от дробления шлаков бурых и каменных углей, должны содержать свободного SiO_2 не менее 45%, CaO – не более 10%, сернистых соединений – не более 2%, остатков топлива 5–7%.

Таблица 34

Минералогический состав песков

Группа соединений	Минерал	
	Название	Формула
Оксид кремния	Кварц	SiO_2
	Халцедон	$\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
	Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
Алюмосиликаты Полевые шпаты	Ортоклаз	$\text{K}_2\text{O} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 6SiO}_2$
	Альбит	$\text{Na}_2\text{O} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 6SiO}_2$
	Анортит	$\text{CaO} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 2SiO}_2$
	Нефелин	$\text{Na}_2\text{O} \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 2SiO}_2$
Слюды	Мусковит	$\text{K}_2\text{O} \text{ 3Al}_2\text{O}_3 \text{ 6SiO}_2 \text{ H}_2\text{O}$
Карбонаты	Кальцит	CaCO_3
	Доломит	$\text{CaCO}_3 \text{ MgCO}_3$
Оксид железа	Лимонит	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 3 H}_2\text{O}$
	Гематит	Fe_2O_3
	Магнетит	Fe_3O_4
Оксид титана	Рутил	TiO_2
Магниевое	Оливин	$(\text{Mg,Fe})_2 \text{ SiO}_4$
Силикаты	Авгит	$(\text{Mg,Fe}) \text{ SiO}_3$
	Диопсид	$(\text{Mg,Ca}) \text{ Si}_2\text{O}_6$

Ограничение щелочей в песках обусловлено тем, что полевошпатовые минералы являются менее активными при взаимодействии с известью, чем кварц. Кроме этого, при гидротермальной обработке происходит частичное разложение этих минералов с образованием легкорастворимых солей, которые в процессе службы изделий мигрируют, что приводит к образованию высолов на поверхности последних, а при их кристаллизации может наступить растрескивание бетона. Глинистые минералы до 10% позволяют улучшить зерновой состав бетонной смеси, повысить ее

эластичность и удобоукладываемость, а также плотность бетона. Содержание глинистых частиц более 10% снижает морозостойкость изделий. В силикатном бетоне могут быть использованы также карбонатные пески. Однако для них характерна пониженная величина сцепления с арматурой и повышенная деформативность бетона. Для изготовления известково-кремнеземистого вяжущего допустимо содержание в песке 20–30% карбонатных пород оксида кальция и магния при условии, что не менее 60–70% сырья составляет кварц. Важное значение имеет размер частиц песка и форма зерен. Форма зерен может быть окатанная, полуокатанная, полуугловая, угловая. Лучшими являются пески с угловыми зернами. На поверхности зерен могут находиться отложения глинистого, железистого или смешанного вещества (слой железистый, затем глинистый), что снижает активность кварца.

Классифицируют пески также по модулю крупности и подразделяют их на следующие классы (табл. 35).

Таблица 35

Классификация песков по гранулометрическому составу

Класс	Остаток на сите № 063, %	Модуль крупности
Крупные	Более 50	Более 2,5
Средние	30–50	2–2,5
Мелкие	10–30	2,0–2,5
Очень мелкие	Менее 10	1,5–1

Наибольшая прочность цементного камня при оптимальном размере фракций кварцевого песка – 10–50 мк. Реакционная способность зерен кварцевого песка растет с увеличением степени дисперсности, так как при этом возрастает поверхностная энергия и его растворимость. Однако при получении плотного бетона и силикатного кирпича большую роль играет гранулометрический состав песка-заполнителя. Наиболее плотную упаковку бетона можно получить при смешивании крупного, среднего и мелкого песка в соотношении от 9:3:1 до 16:5,2:1. Зерновой состав песка регламентируется ГОСТ 26633.

Для производства газобетона следует применять мелкозернистые

пески, на помол которых расходуется меньше электроэнергии.

3.2.3. Технология силикатного кирпича

Силикатный кирпич применяют для кладки стен жилых, гражданских и промышленных зданий, карнизов, цоколей, фундаментов в сухих грунтах, стен подвалов, а также дымоходов.

Силикатный кирпич – это прессованные мелкоштучные силикатные изделия, основные свойства и размеры представлены в табл. 36.

Таблица 36

Виды силикатного кирпича, их размеры и основные свойства

Наименование изделия	Размеры, мм			Масса, кг	Пустотность, %	Средняя марка	Морозостойкость, циклы
	длина	толщина	ширина				
Одинарный полнотелый	250	65	120	3,7	–	100–300	15–50
Утолщенный облегченный	250	88	120	4,4	10–30	100–300	15–50
Утолщенный теплоизоляционный	250	88	120	3,8–4	10–25	100–300	25–50
Камни пустотелые	250	138	120	5,6	25–50	100–200	25–50

По назначению кирпич и камни разделяют на рядовые и лицевые, по виду изготовления – на пустотелые, пористые (с пористым заполнителем), пористо-пустотелые и полнотелые лицевые. Кирпич и камни могут быть окрашенными и цветными, т. е. окрашенными в массу или с поверхностной отделкой лицевой грани.

По теплотехническим показателям и объемной массе в сухом виде кирпич и камни делят на три группы: эффективные – кирпич с объемной массой не более 1400 кг/м^3 , а камни не более 1450 кг/м^3 и теплопроводностью до $0,46 \text{ Вт/(м·К)}$; условно эффективные – кирпич с объемной массой $1401\text{--}1650 \text{ кг/м}^3$ и теплопроводностью до $0,58 \text{ Вт/(м·К)}$, обыкновенный силикатный кирпич с объемной массой свыше 1650 кг/м^3 и теплопроводностью до $0,7 \text{ Вт/(м·К)}$.

Водопоглощение кирпича и камня не должно быть менее 6%.

Жесткие требования, особенного для лицевых изделий, предъявляются к их внешнему виду и отклонению от размеров: для лицевых не более ± 2 мм, рядовых ± 3 мм.

В настоящее время распространены две технологические схемы производства силикатного кирпича:

- с централизованной подготовкой формовочной смеси и раздачей ее по бункерам (рис.18);

- смешанная схема с централизованным дозированием компонентов, их первичным перемешиванием и индивидуальной вторичной обработкой массы для каждого пресса.

Первая схема предпочтительна для заводов большой мощности, вторая – для небольших предприятий с двумя-тремя прессами.

Известь поступает на завод в железнодорожных вагонах и выгружается в силос 1, из которого системой конвейеров подается в бункер запаса 3, а затем в расходный бункер 5 помольного отделения. Кварцевый песок доставляется на завод автотранспортом и поступает на рассев в вибросито 11, где отсеивается фракция более 5 мм. Мелкая фракция песка поступает в помольное отделение в бункер 5, а затем через весовой дозатор 6 совместно с известью – в мельницу сухого помола 7. Соотношение компонентов известь :песок составляет примерно 1:1, а активность вяжущего по СаО 35–40%, тонина помола–4500 см²/г. Приготовленное вяжущее транспортируется пневмокамерным насосом 9 на усреднение с помощью сжатого воздуха и механического перемешивания в гомогенизатор 10. Гомогенизация длится 1–2 ч, после чего вяжущее пневмокамерным насосом 9 подается в бункер-разгрузитель 12 и далее винтовым конвейером 8 в смеситель 13.

Туда же поступает песок-заполнитель. Оба компонента перемешивают вначале всухую в двухвальном смесителе 13, а затем с водой. Соотношение вяжущего и песка заполнителя должно быть таким, чтобы обеспечить активность формовочной массы на уровне 7–10%, а влажность на уровне 7–9%. Перемешанная смесь поступает на гашение в силос-реактор 14, который является своего рода промежуточной

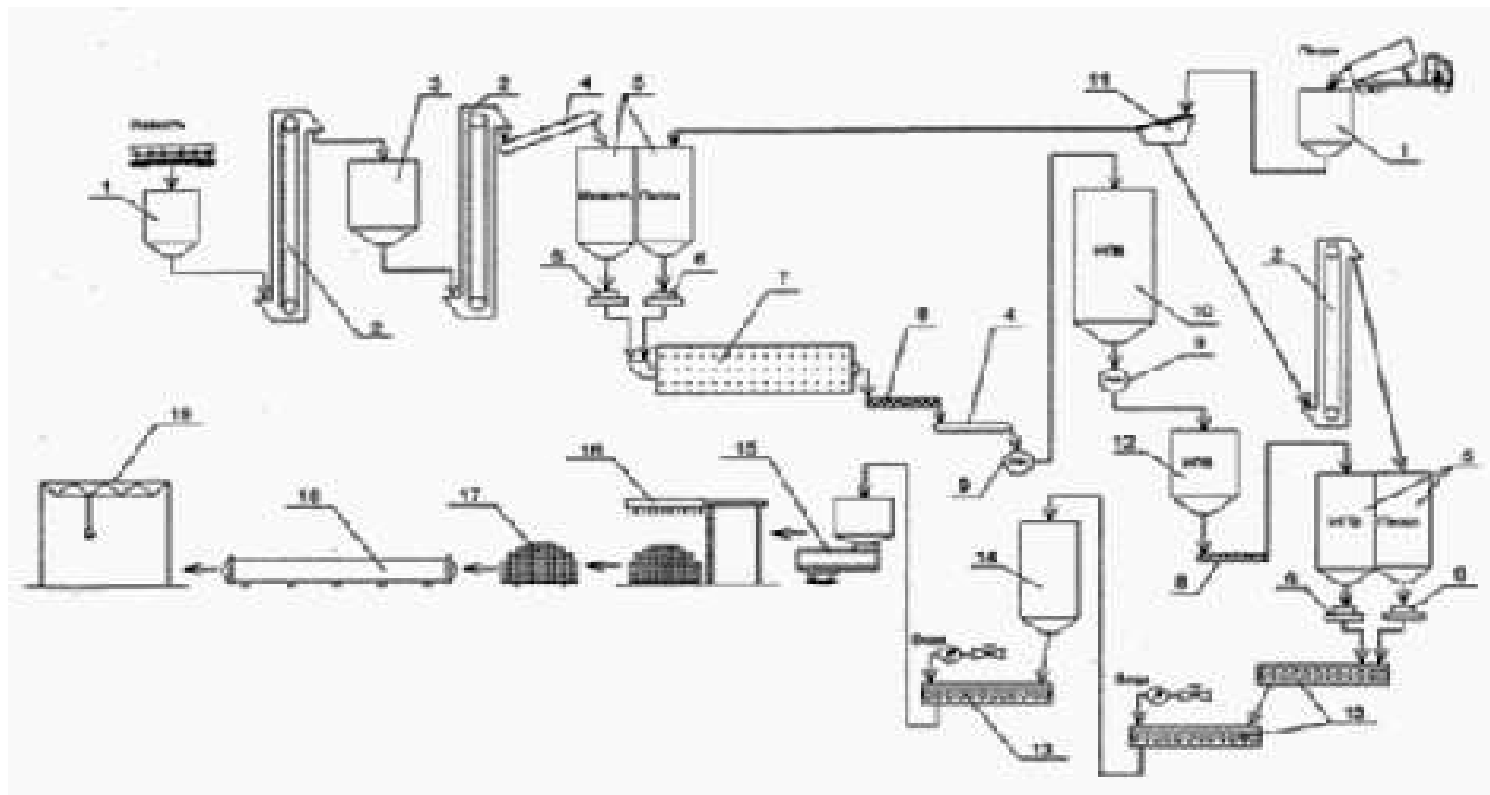


Рис. 18. Технологическая схема производства силикатного кирпича: 1 – бункера приемные извести, песка; 2 – элеватор, 3 – силос извести; 4 – скребковый конвейер, 5 – бункера; 6 – дозатор весовой; 7 – мельница шаровая; 8 – конвейер винтовой; 9 – пневмокамерный насос; 10 – гомогенизатор; 11 – грохот инерционный; 12 – бункер-разгрузитель; 13 – смеситель двухвальный; 14 – силос-реактор; 15 – пресс; 16 – автомат-укладчик; 17 – вагонетка с кирпичем; 18 – автоклав; 19 – склад готовой продукции

емкостью для хранения и бесперебойного снабжения прессов силикатной смесью (пресс-порошком). Наиболее эффективен силос непрерывного действия, который работает по принципу реактора идеального вытеснения, конструкции ВНИИСтрома (рис. 19). Рабочим органом разгрузителя силоса служат виброрешетки, которые расположены внутри конуса силоса. Для бесперебойной работы силоса силикатная смесь не должна налипать на стенки и поверхность разгрузочной воронки. Это достигается при влажности гашеной силикатной смеси на выходе не выше 3,5%, термоизоляцией стен реактора снаружи, а также использованием разгрузателей с вибровозбудителями.

Следует отметить, что применение силосов-реакторов является одним из «узких» мест в технологии силикатного кирпича. Вследствие гидратационного твердения извести и частично испарения воды при гашении загашенная смесь содержит схватившиеся комочки и имеет недостаточную формовочную влажность. Поэтому перед прессованием загашенную смесь необходимо подвергать растиранию и доувлажнению до 6–7%.

Иногда для получения однородной смеси ее подвергают обработке в дезинтеграторах, двухвальных стержневых смесителях, растирателях, бегунах.

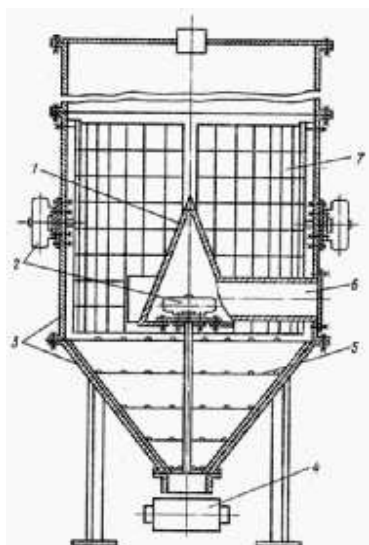


Рис. 19. Схема силоса-реактора с вибровозбудителями решеточного типа: 1 – конус-стабилизатор; 2 – вибратор; 3 – конус; 4 – ленточный питатель; 5 – решетка многоярусная; 6 – люк; 7 – решетка вертикальная

Готовая к прессованию силикатная смесь подается в расходные бункера над смесителями прессов. Процесс прессования кирпича складывается из следующих основных операций: наполнения прессовых коробок сырьевой смесью, прессования кирпича-сырца, выталкивания его на поверхность стола пресса, укладки кирпича-сырца на автоклавные вагонетки.

Основными технологическими параметрами, характеризующими процесс прессования, являются, активность сырьевой смеси при прессовании, температура смеси, глубина наполнения пресс-форм, рабочая нагрузка пресса, прочность кирпича-сырца. Все эти параметры зависят от качества сырья, особенностей

Активность силикатной смеси обычно составляет 7–10%. Малоактивная смесь с низким содержанием СаО становится жесткой и плохо прессуется. Высокоактивная смесь прессуется хорошо, но это увеличивает расход извести, что повышает стоимость силикатного кирпича. Кроме этого, оставшаяся после автоклавной обработки несвязанная кремнеземом известь в готовом кирпиче выщелачивается, снижая его прочность. Влажность сырьевой смеси зависит от ее активности и содержания в песке глинистых частиц. Оптимальная влажность смеси перед прессованием должна быть 6–8%.

Увеличение влажности смеси не дает возможности прессовать кирпич-сырец, снять его со стола пресса и уложить на вагонетку. Уменьшение влажности приводит к тому, что пресс работает с «запрессовкой», кирпич расслаивается и плохо снимается со стола.

Хорошо прессуется свежезагашенная смесь с температурой 40–50⁰С, и наоборот, остывшая масса прессуется плохо. При температуре выше 60⁰С из-за большой разницы температур окружающей среды и спрессованного кирпича происходит осыпание углов и боковых граней.

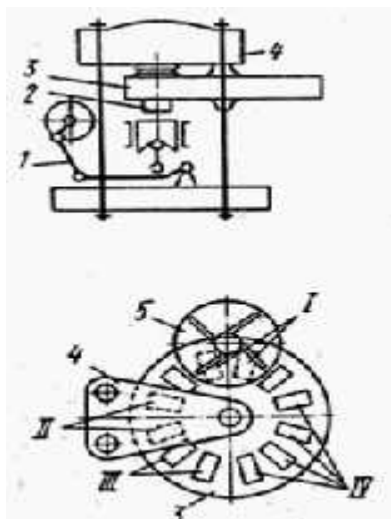
Величина давления прессования зависит от глубины наполнения пресс-форм. Чем больше глубина наполнения, тем больше давление прессования и выше плотность сырца, и наоборот. Ориентировочно глубина наполнения пресс-форм для силикатного кирпича толщиной 88 мм должна быть в пределах 130–140 мм.

Прочность кирпича-сырца при прессовании должна быть постоянной, и для надежной работы автомата-укладчика значение ее обычно не ниже 0,35–0,45 МПа.

В состав основного технологического оборудования прессового отделения входит пресс для формирования, автомат-укладчик для съема с пресса и кладки сырца на автоклавную вагонетку, толкатель для подачи порожних вагонеток и откатки груженых вагонеток на запаривание.

В револьверных прессах (СМ-152, СМ-186) усилие от коленчатого вала через дифференциальный и прессующий рычаг, качающийся на опорной оси, передается прессующему поршню и штампам, размещенным в формовочных гнездах стола (рис. 20). Штампы сжимают находящуюся в гнездах смесь, и она давит на неподвижный контроштамп, закрепленный на траверсе. Смесь поступает в гнезда из

мешалки, установленной на столе. Одновременно в разных местах стола заполняют, прессуют и выталкивают по два кирпича. Затем стол



поворачивают на 45° , и цикл повторяется.

Рис. 20. Схема пресса СМ-152: I – заполнение форм; II – прессование; III – выпрессовка; IV – сьем; 1 – прессующий механизм; 2 – штампы; 3 – стол; 4 – траверса; 5 – смеситель

При производстве пустотел на 20–25%, уменьшается производительность пресса по сравнению с производством утолщенного кирпича.

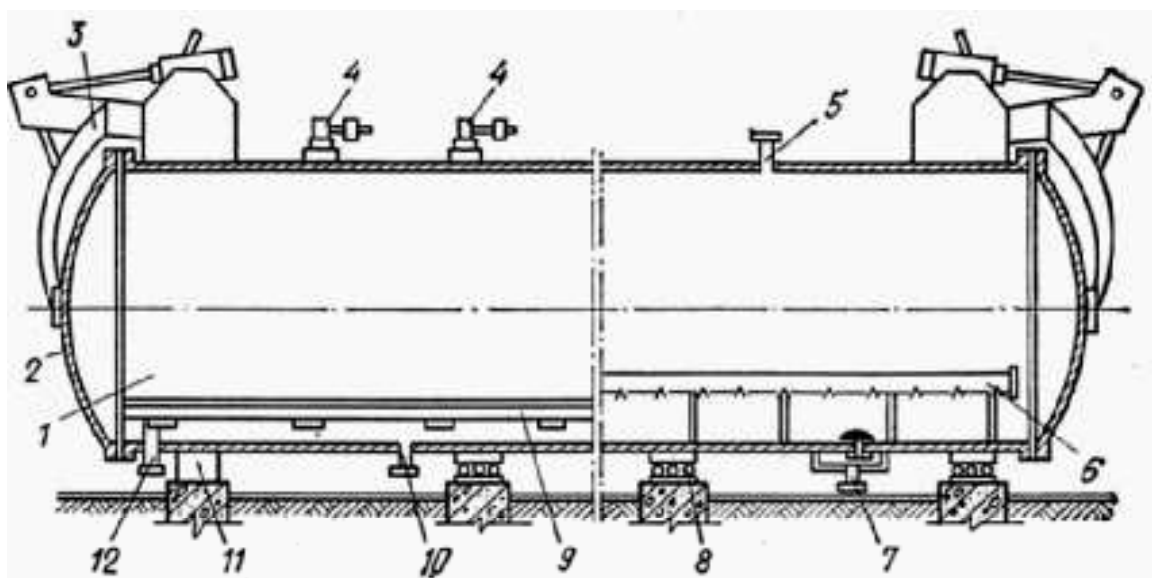
На коленно-рычажных прессах производство пустотелых кирпичей может осуществляться по первому способу пустотообразования, а по второму пустоты образуются сверху в формы, уже заполненные сырьем.

Отформованный кирпич укладчиком и укладывается в вагонетку помещается одинарядно. Количество пустотелых камней – 400 шт. в вагонетке. Пустотелые камни

В настоящее время на большинстве заводов выпускается утолщенный кирпич толщиной 88 мм, имеющий массу выше предельно допустимой величины (4,3 кг). Решить проблему снижения массы кирпича, а также улучшить его теплофизические свойства можно при переходе на формование пустотелого кирпича. Для этого применяют штампы для формования двух-, трех-, семи- и одиннадцатипустотного кирпича с объемом пустот 10, 15, 18 и 23%.

Силикатные пустотелые камни формуют на специальных механических прессах РА-550, которые прессуют одновременно 5 шт. камней. Время прессования – 2,2 с, удельное давление прессования 15–20 МПа. Сырец имеет прочность при сжатии 10–15 МПа. Пустотелые камни

четырех штампованных тонкостенных профилей коробчатого сечения, щели между ними позволяют удалять смесь, оставшуюся на сырце после его формования и укладки на вагонетки. Вагонетки с сырцом загружаются в автоклавы толкателями: реечными, винтовыми, тросовыми и т. д. При использовании длинных автоклавов вагонетки с сырцом накапливают в специальных камерах, а затем загружают одновременно весь состав в автоклав. Автоклавная обработка является завершающей операцией производства силикатного кирпича. И осуществляется она в автоклавах диаметром 2 м, длиной 17, 19, 21 и 40 м с рабочим давлением 0,8; 1,2; 1,6 МПа. Длинные автоклавы имеют преимущества перед короткими, так как позволяют упростить их обслуживание, уменьшить производственные площади и упростить коммуникации. Однако следует иметь в виду, что масса автоклава, рассчитанного на давление 1,2 МПа (19–21 м), на 30% меньше, чем



автоклава длиной 40 м, и требования по технике безопасности для коротких автоклавов ниже (рис.21).

Рис. 21. Проходной автоклав: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – механизм закрывающий и открывающий крышки; 4 – клапана; 5 – патрубок для перепуска пара; 6 – перфорированная труба; 7 – патрубок для ввода конденсата; 8 – подвижные опоры; 9 – рельсовый путь; 10 – патрубок для включения вакуум-системы; 11 – неподвижные опоры; 12 – патрубок ввода пара

Обычно при наименьших затратах вяжущего и продолжительности изотермической выдержки 4–5 ч оптимальной температурой, которая

обеспечивает получение силикатного кирпича необходимой прочности, является 191°C . Повышение температуры гидротермальной обработки до 203°C ($P = 1,6 \text{ МПа}$), широко практикуемое за рубежом, целесообразно применять только в случаях, когда в формовочной массе отсутствует тонкомолотый кремнеземистый песок.

Во время изотермической выдержки в автоклаве вначале происходит конденсация пара с образованием жидкой фазы, которая становится реагентом, участвующим в сложных реакциях образования гидросиликатов кальция. При этом необходимо учитывать, что растворимость извести с повышением температуры понижается, а кремнезем начинает растворяться только при $t = 120\text{--}150^{\circ}\text{C}$ и растворимость его с повышением температуры увеличивается. Так, растворимость кремнезема при 160°C составляет 0,0696, при 200°C – 0,24, а при 240°C – 0,43 г/л, возрастая с увеличением удельной поверхности его частиц. Если при удельной поверхности частиц кварца, равной $100 \text{ см}^2/\text{г}$, растворимость его при 175°C в воде составляет 0,001 мг/л, то при удельной поверхности $2470 \text{ см}^2/\text{г}$ она увеличивается в 100 раз.

Известковый раствор, повышая рН жидкой фазы, увеличивает растворимость кварца.

Конденсация пара на поверхности и порах изделий в первый период твердения приводит к тому, что известь находится в жидкой фазе. С повышением температуры раствор становится все более насыщенным известью, так как растворимость ее понижается. Однако с повышением температуры растворение извести продолжается, поскольку часть ее непрерывно расходуется за счет взаимодействия с SiO_2 . В связи с этим образуются высокоосновные гидросиликаты кальция типа $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{SH}_2)$ и $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{SH})$. Эти соединения существуют до тех пор пока раствор насыщен известью. После ее связывания в гидросиликат концентрация кремнезема в жидкой фазе растет в результате его растворения. При концентрации CaO более 0,12 г/л возникает C_2SH , а в интервале 0,085–0,12 г/л образуется CSH . В области концентраций ниже 0,085 г/л формируется $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$. С ростом концентрации SiO_2 до определенных пределов в жидкой фазе растворяется высокоосновный гидросиликат кальция с образованием малорастворимого низкоосновного. С течением времени образующиеся коллоидные частицы переходят в более

крупные кристаллические образования. Все эти процессы интенсивно протекают при изотермической выдержке. В результате возрастания общего количества цементирующего вещества в твердеющей системе и последующей кристаллизации гидросиликата кальция прочность автоклавных материалов повышается.

Оптимальные циклы автоклавной обработки силикатных изделий приведены в табл. 37.

Таблица 37

Длительность цикла, ч , автоклавной обработки силикатных изделий

Наименование операции	Цикл запаривания, ч, при давлении, МПа			
	0,8	1,2	1,6	1,6
	Полнотелый кирпич	Облегченный кирпич	Многопустотный и полнотелый кирпич	Многопустотный камень
Загрузка сырца	1	1	0,25	1
Закрывание крышек	0,2	0,2	0,15	0,15
Подъем давления пара: без перепуска с перепуском	1,1 1,3	1,15 1,4	1,5 1,6	1,15 1,4
Выдержка при максимальном давлении	6	5	4	4,5
Выпуск пара: без перепуска с перепуском	0,8 1,1	0,9 1,1	1,1 1,3	1 1,1
Открывание крышек	0,2	0,20	0,15	0,15
Выгрузка состава с кирпичом	0,25	0,25	0,25	0,25
Чистка автоклава	0,15	0,15	0,3	0,15
Общая длительность: без перепуска с перепуском	9,7 10,2	8,85 9,3	7,7 8	8,35 8,7

Расход теплоты на автоклавную обработку кирпича достаточно велик (табл. 38), поэтому проблема снижения энергозатрат по-

прежнему актуальна.

Перепуск пара из автоклава, в котором закончился процесс изотермической выдержки, в свежезагруженный автоклав дает возможность частично утилизировать тепло и снизить расход пара. Перепуск пара ведут до снижения его давления в автоклаве до 0,25–0,35 МПа.

Таблица 38

**Расход теплоты и пара для автоклавной обработки
силикатных изделий**

Расход теплоты, МДж, на:	Размер автоклава, м, и давление пара, МПа					
	2×19	2×19	2×19	2×19	2×40	2×21
	0,8	1,2	0,8	1,2	1,6	1,2
	Полнотелый кирпич		Утолщенный кирпич с 10% пустот		Камень с 24% пустот	Камень с 30% пустот
нагрев сырца (с влагой)	11980	13620	10810	12310	20950	10152
нагрев металлических стенок автоклава	1265	1360	1265	1360	2320	1392
нагрев теплоизоляции автоклава	503	538	503	538	963	582
нагрев вагонеток	637	683	637	683	1174	775
потери	2090	2030	2090	2030	3810	2045
в окружающую среду	105	105	105	105	210	105
продувка автоклава	394	566	394	566	1596	679
заполнение паром свободного пространства то же, с удалением конденсата	1165	1280	1165	1280	2515	1280
Всего, МДж	18139	20182	16969	18872	33538	17010
Общий расход пара, кг	6540	7220	6120	6760	12000	6100
Удельный расход пара на 1 тыс. шт. условного кирпича, кг	424	469	398	439	433	381

Перепускаемый пар нагревает сырец в другом автоклаве, поднимая в нем давление до 0,15–0,25 МПа, и тем самым снижает расход пара на 20–25%. Для обеспечения возможности перепуска пара необходимо, чтобы загрузка автоклава сырцом, выгрузка и режим запаривания проводились по графику. При этом регулярный перепуск пара наиболее эффективен при наличии на заводе не менее пяти автоклавов.

После охлаждения вагонетки с кирпичом продукция выгружается и поступает на склад.

Лицевые силикатные изделия. Высокие строительные эксплуатационные свойства силикатного кирпича позволяют возводить из него различные здания и сооружения без оштукатуривания или другой отделки. В связи с этим на некоторых заводах налажено производство лицевого, в том числе цветного силикатного кирпича.

К лицевому кирпичу предъявляют повышенные требования по прочности, точности геометрических размеров, плотности и морозостойкости. Марка полнотелого лицевого кирпича должна быть не ниже 125, а морозостойкость – $Mp_{з\ 25}$ – $Mp_{з\ 50}$. Пористость лицевого кирпича должна быть низкой во избежание загрязнения пылью и уменьшения взаимодействия с агрессивными газами воздуха. Окрашенный кирпич должен быть атмосферостойким, не выцветать и не образовывать высолов.

При производстве цветного силикатного кирпича в основном применяют два способа: окрашивание по массе (объемное) и нанесение на кирпич цветного слоя.

При изготовлении цветного кирпича используют минеральные и органические красители и пигменты. Растворимые красящие вещества называются красителями, нерастворимые – пигментами (табл. 39).

Таблица 39

**Цвета и расход пигментов для получения цветного
силикатного кирпича, кг, на 1000 шт. условного полнотелого
кирпича**

Цвет кирпича	Пигмент	Тон	
		слабый	сильный
1	2	3	4

Желтый	Железоокисный желтый	20	40
	Охра золотистая	150	250
Красный , розовый	Железоокисный красный (редоксайд)	10	50
	Мумия	50	150
	Сурик железный	60	120
Зеленый	Окись хрома	35	100
	Фталоцианидовый зеленый	1,5	3,5
	Глауконит	75	350

Окончание таблицы 39

1	2	3	4
Синий Сиреневый	Кобальтовый синий	35	70
	Пиритные огарки	50	100
	Отходы марганцевой руды	35	100
Коричневый	Охра коричневая	70	180
	Умбра жженая	35	180
Черный Серый	Шунгит	70	300
	Железоокисный черный	20	50
	Сажа	10	35
	Доменный шлак	70	180
	Зола ТЭЦ	180	?

Для приготовления окрашенной силикатной смеси тонкомолотый пигмент и загашенная формовочная смесь из расходных бункеров дозируются в стержневой смеситель диаметром 1,2 м, рассчитанный на обслуживание 1–2 прессов, выпускающих лицевой кирпич. Тщательно перемешанная масса поступает на формование.

В связи с высокой стоимостью пигментов и красителей изготавливают силикатный кирпич двухслойным на прессах СМ-816.

Своеобразный колорит придают стенам колотый силикатный кирпич и камень, который особенно широко используется за рубежом для наружной и внутренней отделки зданий.

Колотый кирпич получают раскалыванием его на специальных прессах после запаривания. Колотые камни могут быть окрашены или покрыты специальными составами, что предохраняет их от загрязнения.

Известны и другие способы получения цветного силикатного кирпича путем:

- окрашивания сырца цветными суспензиями, пастами и

растворами солей металлов;

- окрашивания запаренного кирпича пропиткой солями металлов;
- плазменного напыления эмалей или оплавления цветных паст.

Однако трудность получения однотонных покрытий при методами пропитки и высокая энергоемкость при использовании низкотемпературных плазматронов делают применение этих способов проблематичным.

3.2.4. Технология изделий из плотного силикатного бетона

Из силикатного бетона могут быть изготовлены многие изделия, применяемые в жилищном, гражданском и промышленном строительстве.

Плотные силикатные бетоны имеют прочность при сжатии М 75–700, морозостойкость $M_{pз}$ 35–600, водонепроницаемость В–2–10, объемную массу 1000–2000 кг/м³, истираемость 0,7–0,9 г/см².

Вязущее для плотных силикатных бетонов должно удовлетворять требованиям стандарта на известь по ГОСТ 9179-77.

В качестве заполнителя в силикатных бетонах используют природные измельченные пески, отвечающие требованиям ГОСТ 8736-85 и ОСТ 21-1-80. Оптимальный зерновой состав песка-заполнителя силикатного бетона приведен в табл. 40. Рекомендуемый модуль крупности песка 1,6–3. Если песок не удовлетворяет этим требованиям, его подшихтовывают введением в другой гранулометрии или крупного заполнителя (до 20 мм).

Таблица 40

Рекомендуемый гранулометрический состав песка-заполнителя для силикатного бетона

Номер сита	Полный остаток на сите, %
5	0–0
2,5	0–20
1,25	5–45
0,63	20–70
0,315	50–80
0,14	85–90
прошло через сито 0,14	15–10

Силикатобетонные изделия на основе известково-кремнеземистого вяжущего производят по 3 технологическим схемам, которые различаются способом приготовления известково-кремнеземистого вяжущего, а также очередностью некоторых технологических операций.

При «гидратном» способе производства известково-кремнеземистое вяжущее готовят из предварительно загашенной в гидраторах извести с обязательным удалением путем просева непогасившихся зерен. Влажность гидратной извести не должна превышать 2–3%. Песок для вяжущего нужно высушивать до влажности не более 1%.

Высушенный кварцевый песок совместно с предварительно загашенной в гидраторе известью размалывается в шаровой мельнице. Дозируют известь, кварцевый песок и заполнители по массе с помощью весовых дозаторов. Все компоненты бетона, количество которых определяют по расчету, поступают в бетоносмеситель принудительного действия в следующей последовательности: сначала мелкий заполнитель, затем вяжущее, после их перемешивания заливают воду. Приготовленная масса бетоноукладчиком подается к форме, в которую предварительно укладывается стальная арматура. Для укладки бетонной смеси могут применяться различные бетоноукладчики.

Смесь укладывается в форму и подвергается виброуплотнению на различных виброплощадках.

Вибрация для лучшего уплотнения производится с пригрузом. При формировании пустотных изделий загрузка формы производится послойно. Отформованные изделия устанавливаются на вагонетки и отправляются на запаривание в автоклаве при 0,8–1,2 МПа в течение 9–12 ч. По окончании запаривания изделия охлаждают до 30–35⁰С, маркируют и отправляют на склад. Формы очищаются и направляются на очередной цикл.

По второй, «кипелочной», схеме применяется совместный помол извести и песка карьерной влажности. При этом известь начинает гаситься до измельчения. Для регулирования сроков гашения вводят 5% гипсового камня, а при приготовлении бетонной смеси – раствор ССБ в количестве 0,5% от массы извести. После формирования перед автоклавной обработкой изделия выдерживают в течение 2–3 ч, чтобы обеспечить более полную гидратацию извести. Остальные технологические операции такие же, как и по «гидратной» схеме.

Третья, «модифицированная», схема объединяет достоинства первой и второй схем (рис. 22).

Известь, песок и гипс с карьерной влажностью смешиваются в одновальном смесителе, измельчаются в трубной мельнице 7 до удельной поверхности $5000 \text{ см}^2/\text{г}$, при этом активность вяжущего составляет 31–47% (по СаО).

Вяжущее усредняется в гомогенизаторах 8 и поступает на смешение с песком-заполнителем и водным раствором ССБ в бетоносмеситель 11. Количество ССБ рассчитывают таким образом, чтобы процесс гидратации извести начинался не при перемешивании, а в момент силосования силикатобетонной смеси в специальных бункерах. Длительность гашения в специальном бункере 12 не должна превышать 3 ч. Бетонную смесь, претерпевшую объемные и температурные деформации и частично схватившуюся, подвергают интенсивному перемешиванию, чтобы разрушить образовавшиеся небольшие гранулы и тем самым создать условия для эвакуации избыточной влаги.

Длительность повторного перемешивания не должна превышать 5 мин, после чего бетонная смесь подается в бетоноукладчик 13, а затем на виброплощадку 14 и в проходной автоклав 16 на запаривание.

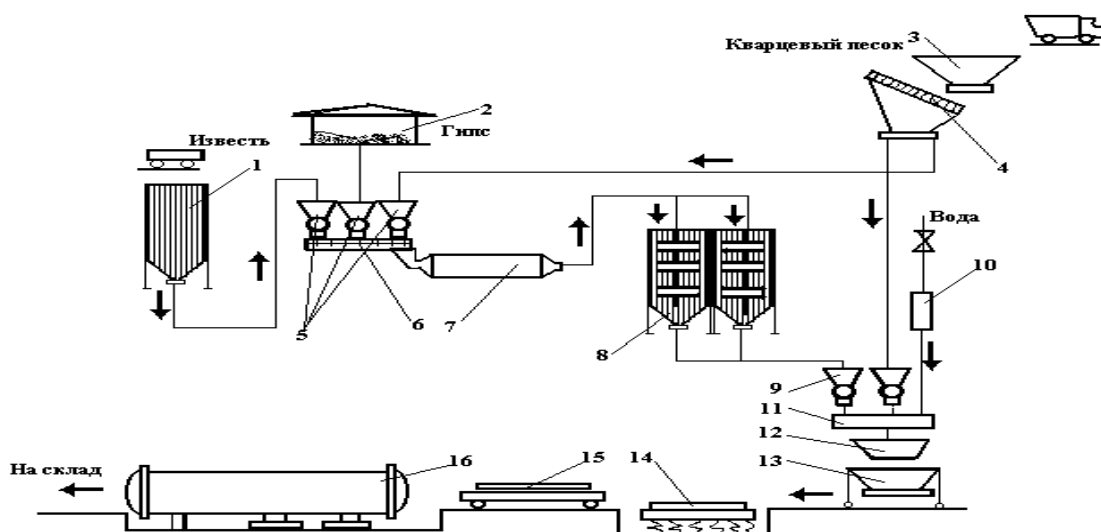


Рис. 22. Технологическая схема получения силикатобетонных изделий по «модифицированной» схеме: 1 – силос извести; 2 – склад гипса; 3 – бункер кварцевого песка; 4 – сито; 5 – весовые дозаторы; 6 – одновальный смеситель; 7 – трубная мельница; 8 – гомогенизатор; 9 – бункер с дозатором; 10 – расходная емкость воды с раствором ССБ; 11 – бетоносмеситель; 12 – бункер выдержки

готовой массы, 13 – бетоноукладчик; 14 – виброплощадка; 15 – вагонетка с изделием; 16 – проходной автоклав

Характеристика каждой из рассмотренных трех схем приведена в табл. 41.

Преимущества модифицированной схемы производства силикатобетонных изделий являются весьма существенными по сравнению с технологическими схемами первого и второго типа, что предопределило ее большую перспективность.

Таблица 41

**Преимущества и недостатки различных схем производства
силикатобетонных изделий**

Схема I «гидратная»	Схема II «кипелочная»	Схема III «модифицированная»
1	2	3

Преимущества 1. Исключается опасность пережога. 2. Обеспечивается стабильность активности вяжущего. 3. Отсутствуют добавки-замедлители гашения извести. 4. Исключается выдержка изделий перед автоклавированием. 5. Известково-кремнеземистое вяжущее можно долго хранить и транспортировать на большие расстояния без потери активности. 6. Вяжущее обладает высокой степенью однородности. 7. Вяжущее характеризуется пониженной водопотребностью. 8. При приготовлении бетонной смеси создаются более нормальные и здоровые гигиенические условия труда рабочих. Недостатки 1. Не используется гидратационное твердение извести. 2. Необходимость предварительного гашения извести в гидрататорах. 3. Повышенный расход пара на гашение извести и нагревание изделий в автоклаве.	Преимущества 1. Используется гидратационное твердение извести. 2. Получаются силикатные изделия повышенной плотности и прочности. 3. Исключается затрата труда, времени на гашение извести и ее просеивание. 4. Используется для вяжущего кварцевый песок карьерной влажности. 5. Экономия в расходе пара при нагреве изделий в автоклаве и за счет отсутствия гидрататоров для гашения извести. Недостатки 1. Опасность пережога, вызывающего необратимые разрушения структуры бетона как в процессе автоклавной обработки, так и после нее. 2. Вяжущее силикатного бетона нельзя долго хранить и транспортировать. 3. Способность к самогашению вяжущего не обеспечивает его стабильной активности. 4. Необходимо использовать добавки-замедлители гашения извести, которые усложняют технологический цикл	Преимущества 1. Используется гидратационное твердение извести. 2. Частично исключается опасность пережога извести. 3. Получаются силикатные изделия повышенной прочности. 4. Исключается затрата труда на предварительное гашение извести в гидрататорах. 5. Используется для изготовления вяжущего кварцевый песок карьерной влажности. 6. В процессе силосования бетонной смеси испаряется избыточная влага. Недостатки 1. Полностью не исключается опасность пережога извести. 2. Вяжущее нельзя долго хранить и транспортировать. 3. Не обеспечивается стабильная активность известково-кремнеземистого вяжущего. 4. Необходимо регулировать процесс гашения извести, что требует добавки ССБ. 5. Требуется 3-часовая выдержка бетонной смеси
---	---	--

Окончание таблицы 41

1	2	3
---	---	---

4. Необходимость сушки кварцевого песка для приготовления вяжущего.	производства изделий. 5. Обязательная 2–3-часовая выдержка отформованных изделий перед автоклавной обработкой. 6. Известково-кремнеземистое вяжущее обладает повышенной водопотребностью. 7. Приготовление вяжущего и бетонной смеси ухудшает гигиенические условия труда рабочих.	в специальных бункерах. 6. Неизбежно повторное, более длительное перемешивание бетонной смеси. 7. Образование жесткой и остоужесткой бетонной смеси после выдержки усложняет и ухудшает формование изделий.
---	---	---

3.2.5. Технология получения изделий из ячеистых бетонов

Производство ячеистых бетонов состоит из следующих основных этапов: подготовка сырьевых материалов, в том числе при необходимости и стальной арматуры; смешение тонкоизмельченных компонентов и получение пластичной массы с ее вспениванием при производстве пенобетона, заполнение массой форм и ее вспучивание при изготовлении газобетона; доавтоклавная обработка и отвердевание ячеистой массы при гидротермальной обработке; охлаждение, калибровка и отделка изделий.

Подготовка сырьевых компонентов заключается в помоле песка или других кремнеземсодержащих компонентов с добавлением к ним извести, гипса и ПАВ или без них.

Как известно, диоксид кремния имеет полимерную структуру, а связи Si–O–Si на 50 % являются ковалентными и на 50% ионными. При помоле происходит разрыв связей и создание новых поверхностей, а также изменение структуры кварца, его аморфизация и образование в кристаллах дефектов, что сопровождается значительным повышением химической активности. Кроме того, при производстве ячеистых бетонов измельчение предусматривает уменьшение диаметра частиц до размеров, сопоставимых с толщиной межпоровых перегородок в структуре бетона. Чем ниже объемная масса ячеистых материалов, тем выше должна быть дисперсность компонентов сырьевой смеси (табл. 42).

**Рекомендуемые значения дисперсности кварцевого песка
в зависимости от объемной массы ячеистого бетона**

Объемная масса бетона, кг/м ³	Удельная поверхность песка, м ² /кг
800	150–200
700	200–230
600	230–270
500 и ниже	270–300

На большинстве заводов ячеистых силикатных материалов применяется мокрый помол песка. Считается, что при мокром помоле измельчение песка протекает более интенсивно. По П.А. Ребиндеру, вода, ПАВ (0,01%) или известь (до 3%) понижает сопротивляемость размолу измельчаемых материалов, оказывая расклинивающее действие по месту возникновения дефекта, не давая закрыться трещинам.

Содержание воды в шламе должно быть достаточным и обеспечивать ему объемную массу 1600–1680 кг/м³. Содержание песка в шламе (G_n) определяют по формуле

$$G_n = \frac{\rho_n (\gamma_{ш} - 1)}{\rho_n - 1}, \text{ кг / м}^3,$$

где ρ_n – плотность песка; $\gamma_{ш}$ – объемная масса шлама, кг/м³

Количество воды, входящей в состав шлама, учитывают при дозировании в бетон. Помол осуществляют в трубных мельницах, дезинтеграторах или других агрегатах. Из мельниц шлам поступает в сборник по шламопроводу в один из двух промежуточных шламбассейнов, оборудованных перемешивающим устройством. Шлам перед употреблением выдерживают в шламбассейнах 10–12 ч, а затем перекачивают в смесительное отделение.

Однако исследования последних лет показали, что возможен и сухой способ подготовки компонентов, когда прочность ячеистых материалов при прочих равных условиях повышается на 15–20%. Процесс измельчения может сопровождаться трибохимическими

(механохимическими) реакциями, которые способствуют активизации смесей. В частности, при сухом помоле достигается не только высокая гомогенизация сырьевой смеси, но и протекание трибохимических реакций, что исключает «старение» вновь образованных химически активных поверхностей. Суммарная энергоемкость технологического процесса ниже в 1,5 раза, износ мелющих тел и футеровки мельниц уменьшается на 30–40%. Преимущества сухого способа убедительно подтверждаются многолетним положительным опытом работы ряда цехов ячеистого бетона. Существенным достоинством сухой схемы является полная автоматизация технологического передела подготовки компонентов.

Получение пластической массы. Она представляет собой высоконцентрированную суспензию, образующуюся в результате тщательного смешения в специальных смесителях рационально подобранной смеси, в которую вводят воду, газо- или пенообразующие вещества либо заранее приготовленную пену. Водотвердое отношение (В/Т) должно быть выбрано таким образом, чтобы обеспечить достаточную подвижность смеси для заполнения формы, а после заполнения – хорошую вспучиваемость (при добавлении газообразователя) или вспениваемость (при использовании пенообразователя). Величина В/Т колеблется от 0,23 до 0,7 и зависит от состава смеси и способа перемешивания и формования.

При *литьевой технологии*, когда формовочная масса заливается в форму без последующего вибрационного воздействия, водотвердое отношение составляет 0,5–0,7. Вспучивание продолжается 20–40 мин, а время, необходимое для получения пластической прочности 0,03–0,05 МПа, при которой возможна доавтоклавная обработка, составляет 4–8 ч. При комплексной вибротехнологии вследствие тиксотропного разжижения смеси В/Т снижается до 0,3–0,4, увеличивается интенсивность газовыделения (6–8 мин), а необходимую пластическую прочность изделия приобретают через 30–40 мин. Комплексная вибротехнология предусматривает предварительное вибрирование смеси при перемешивании и последующую укладку смеси при вибрации в форму.

При *вибрационной технологии* в первый период вспучивания, когда происходит интенсивное газовыделение, вибрация осуществляется при частоте 20–30 с⁻¹ и амплитуде 0,5–0,75 мм; при снижении интенсивности вспучивания амплитуда колебаний и частота

вибрационных воздействий снижаются до 0,25–0,5 мм и 15–20 с⁻¹, при скорости вспучивания менее 0,5–1 см/мин вибровоздействие прекращают. После прекращения вибрационных воздействий происходит быстрое восстановление разрушенных структурных связей, что позволяет ускорить нарастание пластической прочности и несущей способности массы.

В ударной технологии используют удар в качестве циклического динамического воздействия на ячеистобетонную смесь при ее вспучивании. Способ основан на явлении колебаний смеси на основной собственной частоте и эффекте тиксотропного восстановления структуры в период между ударами. Это приводит к блокировке процесса газовыделения из смеси во время ее формования, что обеспечивает получение высококачественной структуры.

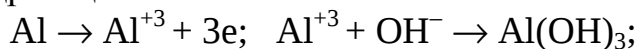
Ударная технология по сравнению с вибрационной позволяет сократить расход цемента на 30%, извести и газообразователя на 10–15%, а время доавтоклавной выдержки до 1 ч. Кроме этого, к числу преимуществ ударной технологии следует отнести значительно меньшее содержание остаточной влаги в изделиях после автоклавной обработки, что обеспечивает их большую гидrolитическую устойчивость, а также сокращает парк литевых форм при их производстве.

Образование ячеистой структуры газобетона или газосиликата происходит в результате увеличения объема газа, который выделяется с поверхности равномерно распределенных в бетоне микрочастиц газообразователя, в несхватившейся, но имеющей достаточную пластичную вязкость массе, способной противостоять прорыву газа из нее. Газовыделение и процессы гидратации, схватывание и твердение должны совпадать по времени. Окончание схватывания массы раньше прекращения вспучивания вызывает растрескивание массива. Однако если бетон не имеет достаточной прочности, а газовыделение продолжается, то после вспучивания происходит усадка массива.

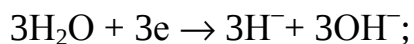
Обычно в качестве газообразователя применяют алюминиевую пудру, но могут использовать цинковую или ферросилиций (FeSi_2) с водным раствором NaOH , при взаимодействии которых выделяется водород; пергидроль (H_2O_2) или перекись водорода с хлорной известью, когда газообразователем служит кислород; карбид кремния с водой, в этом случае вспучивание происходит за счет образующегося ацетилена.

При использовании алюминиевой пудры происходит ее электрохимическое растворение следующим образом:

– вначале происходит переход ионов алюминия в раствор и его гидратация по схеме



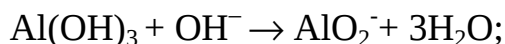
– одновременно протекает диссоциация воды и ее ионизация по схеме



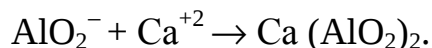
– затем ионы водорода разряжаются с выделением молекул водорода:



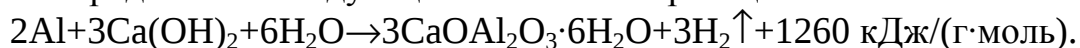
– гидроксид алюминия растворяется в щелочи с образованием алюминатных ионов:



– алюминат-ион взаимодействует с ионами кальция с образованием алюмината кальция:



В более упрощенном виде взаимодействие алюминия с известью можно представить следующей химической реакцией:



Эта реакция в принципе подтверждает схему электрохимического растворения алюминия в известковом растворе.

Электрохимическое растворение алюминия сопровождается значительным эффектом газовыделения при добавлении к алюминиевой пудре тонкоизмельченного кокса и других углеродистых веществ (2–4% от массы пудры при изготовлении гидросиликата и 8–10% газобетона). При введении тонкодисперсного углерода, который является твердым проводником с нормальным электродным потенциалом, близким к нулю, в структуре ячеистобетонной массы возникают системы гальванических микроэлементов. Гальванической парой этих элементов являются частицы алюминия (микрокатод) и углерод (микроанод). Возникающие при этом электродвижущие силы растворяют пленки водорода и существенно увеличивают глубину протекания реакции

между алюминиевой пудрой и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Расчеты показывают, что 1 г алюминия взаимодействует с 4,12 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 2 г воды и при этом выделяется 0,112 г водорода.

Поскольку объем 1 г водорода при атмосферном давлении (0,1 МПа) и 0°С составит 11,2 л, то в результате химической реакции из 1 г алюминия выделится водорода $11,2 \cdot 0,112 = 1,254$ л, или 1254 см^3 , а при 50 °С объем водорода составит 1480 см^3 . Газовыделение и вспучивание массы зависят от начальной концентрации водородных ионов (рН), массы и температуры. При использовании СаО газовыделение начинается с 20°С при рН = 12,9 и 40°С при рН = 8. По достижении 90°С газовыделение должно прекращаться, иначе произойдет растрескивание. Для предупреждения чрезмерного повышения температуры применяют частичное загашивание извести путем помола ее с влажным песком или загашивание после помола.

Несоблюдение требований по ограничению дозировки негашеной извести в составе ячеистого бетона, особенно при низких водотвердых отношениях, может повлечь за собой брак.

Механизм вспучивания массы заключается в следующем. Почти мгновенно после соприкосновения алюминиевой пудры с водным раствором извести и достижением температуры не ниже 35°С начинается выделение водорода. В прилегающих к частицам алюминиевой пудры микрizonaх создается давление газа, которое воздействует на вязкопластичную массу. Однако пока усилие, развиваемое газом, не превысит пластическую прочность, масса вспучиваться не будет. Когда пластическая прочность массы станет меньше усилия, развиваемого газом, начинается вспучивание, при этом на протяжении всего процесса газовыделения масса должна иметь достаточную пластическую прочность. В противном случае пузыри газа будут бесполезно уходить из массы, и тогда по окончании процесса газовыделения произойдет ее оседание.

Давление, возникающее внутри газовой поры, можно определить из уравнения Клапейрона – Менделеева $P = mRT/\mu V_0$, где m – масса газовой фазы в поре, кг; находится из выражения $m = \gamma V_r$ (γ – плотность газа при 273°К, кг/м³; V_r – объем газа); R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314/к.Дж/(кг·К); μ – молекулярная масса газа; T – температура газа, К; V_0 – объем поры, м³.

Вычислено, что при образовании поры давление выделяющегося водорода внутри ее в конце процесса составляет 0,0134 МПа, вызывая тангенциально направленное растягивающее напряжение поры, равное 0,036 МПа. Вибрация, вызывая тиксотропное разжижение смеси, ускоряет процессы газовыделения. При использовании литых

масс с $V/T = 0,57$ вспучивание прекращается через 40 мин, в то время как в массах с $V/T = 0,36$, но подвергнутых вибрированию, газовыделение заканчивается через 9 мин.

Следует обратить внимание на то, что водород с кислородом способен образовывать гремучий газ, который при искрении может вызвать взрыв.

Для предотвращения окисления алюминиевой пудры кислородом воздуха ее покрывают парафином или оболочкой из жирных кислот, которые необходимо удалить с поверхности перед применением. Для удаления жировой пленки в заводской практике используют прокаливание алюминиевой пудры в электрических печах или обработку поверхностно-активными веществами. При обработке алюминиевой пудры в электропечах необходимо следить за температурой и состоянием поддона, на котором происходит выжигание органических продуктов, так как при наличии оксидов железа и превышения температуры может произойти нежелательный процесс с выделением большого количества тепла по реакции



Для приготовления алюминиевой суспензии алюминиевую пудру загружают в быстроходный смеситель, в который предварительно заливается вода и ПАВ, перемешивают 2,5–3 мин и выгружают в расходную емкость, оборудованную барботирующим устройством. Дозируют алюминиевую суспензию объемным или весовым дозатором. На 1 кг пудры расходуют стирального порошка типа «Лотос» 30 г, хозяйственного мыла или канифольной эмульсии 5% от массы алюминиевой пудры, поверхностно-активного вещества типа ОП 725г и бинарной смеси ОП-7+НП 314г.

В последние годы вместо алюминиевой пудры стали применять пасты. Так, в Чехии выпускается паста АІВО-542 для приготовления алюминиевой суспензии, что улучшает условия труда и его безопасность. Использование в качестве газообразователя пасты АІВО-542 позволяет снизить объемную массу ячеистого бетона с 550 до 525 кг/м³ без ухудшения прочностных показателей.

Пористую структуру при производстве пенобетонов создают путем перемешивания пластичных растворов с предварительно приготовленной пеной или путем введения пенообразователя непосредственно в раствор. Это способствует вовлечению пузырьков воздуха внутрь раствора при интенсивном его перемешивании с применением вибрации или без нее.

Для получения стойкой пены в промышленности применяют следующие виды пенообразователей: клееканифольный, смолосапониновый, алюмосульфонафтенный, ГК (гидролизованная кровь), КИСК, состоящий из канифоли, извести, казеинового клея и ССБ. Полученная из них пена должна через 1 ч осаждаться не более чем на 10 мм и выделять жидкости не более 80 см³. Выход пены должен составлять 15 л из 1 кг пенообразователя. Соотношение воды и пенообразователя обычно принимают равным 1:5. Коэффициент использования пенообразователя $K_{п.и.} \geq 0,8$.

Пенобетонную смесь приготавливают в двухбарабанном смесителе СМ-578. В одном барабане из водного раствора пенообразователя в течение 5 мин приготавливают пену, а в другом за это же время – раствор из вяжущего, кремнеземистого компонента и воды. Пену выгружают в барабан с раствором и смесь перемешивают еще в течение 2 мин. Пенобетонную смесь нескольких замесов выгружают для усреднения в промежуточную емкость, затем в раздаточный кубель для заполнения формы. Продолжительность хранения ячеистой бетонной смеси не должна превышать 20 мин.

И.Б. Удачкиным предложена поризация ячеистобетонной смеси баротермическим способом. По этому способу пластическая масса насыщается в герметичном смесителе сжатым воздухом и выгружается в формы. В результате перепада давления воздуха смеси и атмосферного происходит быстрое вспучивание. Предусматривается введение воздухововлекающих добавок и применение специального смесителя. Для уменьшения потерь вовлеченного воздуха и снижения динамического напора смеситель оборудован гасителями. При этом процесс порообразования в смеси не обязательно должен совмещаться с процессом ее схватывания. Это уменьшает величину напряжений, возникающих в смеси в период созревания сырца, что повышает однородность материала.

Однако, несмотря на более простые технологические процессы получения и создания лучшей структуры ячеистых бетонов с помощью пено- и порообразователей, в настоящее время большее распространение получили газобетоны, вспучиваемые алюминиевой пудрой.

Формовочную смесь для газобетона готовят по одному из следующих способов. По первому способу вяжущее и кремнеземистый компонент измельчаются сухим помолотом. По второму способу кремнеземистый компонент измельчается в

мельницах мокрого помола и используется в виде шлама, а вяжущее готовят сухим помолом. На заводах Беларуси в основном применяется второй вариант технологического процесса. Для приготовления формовочной массы в виброгазобетономешалку вводят воду, после чего подают переработанную в шлам горбушку (отход газосиликатного бетона), а затем шлам с температурой 45–55⁰С и наконец вяжущее и цемент. Составляющие перемешиваются в течение 3–4 мин, после чего при продолжающемся перемешивании добавляют подготовленную алюминиевую суспензию и еще перемешивают 1–2 мин. Нормы расхода сырьевых материалов для производства 1 м³ ячеистого бетона представлены в табл. 43.

Таблица 43

**Нормы расхода материалов на 1 м³
ячеистого бетона**

Вид ячеистого бетона	Средняя объемная масса, кг/м ³	Расход, кг/м ³			
		Известь, содержащая 70 % СаО	Песок	Гипс	Цемент
Газосиликатобетон	350	72	247	3	–
	500	110	345	5	–
	600	130	415	6	–
	700	142	494	6	–
	800	162	564	7	–
Газобетон	350	36	247	3	36
	500	90	275	4	90
	600	110	325	5	110
	750	120	386	6	120
	800	140	446	7	140

Расход алюминиевой пудры составляет 0,13–0,55% от массы сухих материалов для ячеистых бетонов с объемной массой 300 и 800 кг/м³ соответственно и в каждом конкретном случае подбирается в лабораторных условиях. Коэффициент использования алюминиевой пудры 0,85–0,9.

Формование массива или изделий включает очистку и смазывание формы, укладку в нее подготовленных арматурных каркасов и закладных деталей, заполнение смесью, ударное или вибрационное воздействие, предварительное выдерживание, срезку горбушки и разрезку массива на блоки или панели (резательная технология).

Арматуру в виде сварных каркасов и закладные детали укладывают в смазанную форму. Арматура предварительно покрывается антикоррозийным составом, включающим портландцемент 100, мочевины 2, казеин 5 и воду 45 массовых частей. Толщина обмазки должна быть не менее 0,5–1 мм.

Приготовленную газобетонную массу осторожно выгружают в смазанную и по возможности нагретую до 40⁰С форму, установленную на ударной или виброплощадке. Температура смеси в момент заполнения формы не должна быть ниже 35⁰С.

Высоту (h) заливки газобетонной смеси в форму определяют по формуле

$$h = 1,1 h_0 \frac{\gamma_v}{\gamma_o}, \text{ м},$$

где h_0 – высота формы, м; γ_v и γ_o – объемная масса соответственно вспученной и невспученной смеси, кг/м³.

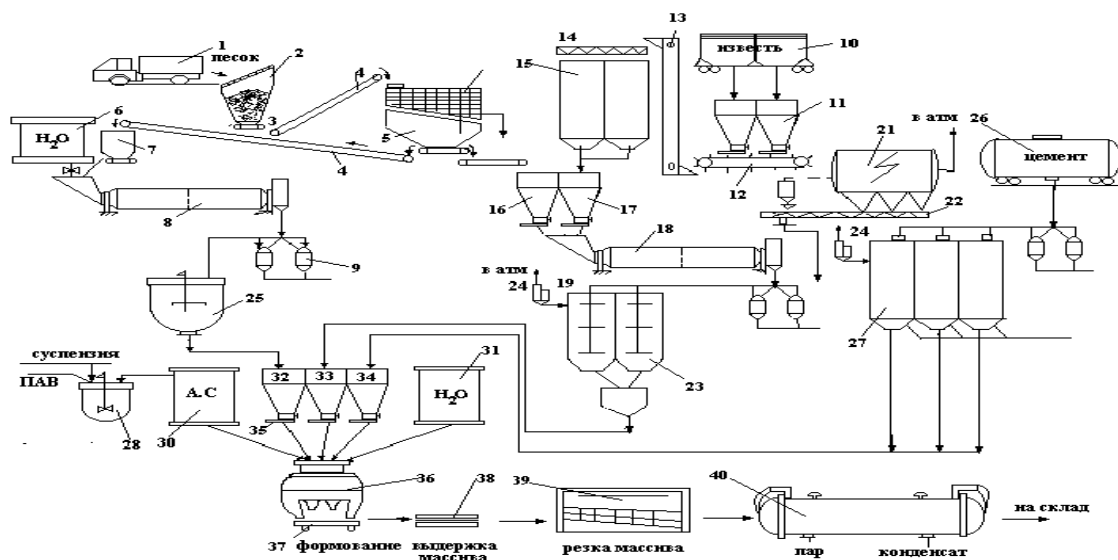
Разравнивание и вспучивание высоковязкой ячеистобетонной смеси происходит с использованием динамических или вибрационных воздействий, интенсивность которых в ходе процесса регулируют в зависимости от реологических параметров и скорости вспучивания. Окончание процесса формования наступает после достижения максимальной высоты вспучивания и прекращения активного газовыделения. Общая продолжительность формования не должна превышать 15 мин.

После вспучивания формы с изделиями выдерживают на постах при температуре воздуха не менее 15–20⁰С до достижения пластической прочности не менее 0,03–0,05 МПа. Для ускорения этого процесса формы со смесью выдерживают в термокамерах при температуре 70–80⁰С в течение 3–4 ч при литьевой технологии и не более 1–1,5 ч при вибро- или ударной технологии формования.

Для изготовления изделий по резательной технологии используют комплект оборудования «Универсал-60», состоящий из агрегатов продольной и поперечной резки, комплекта захватов, форм, запорочных решеток и др. Размеры разрезаемого массива сырца 6480×1230×650 мм. При продольно-вертикальной и горизонтальной резке используют гладкие струны диаметром 0,8–1,2 мм, при поперечной резке – струны диаметром 1,2 мм со спиральной навивкой из струн диаметром 0,3–0,5 мм.

Одновременно с разрезкой массива осуществляют удаление «горбушки» и проводят калибровку поверхности, нарезку пазов и гребней. Эти отходы подают в мешалку, где перемешивают с водой до получения смеси с объемной массой $1300\text{--}1600\text{ кг/м}^3$, которую добавляют в виброгазобетонмешалку в количестве не более 10–15% от массы сухих компонентов смеси.

В последнее время стал эксплуатироваться конвейерно-резательный комплекс «Конрекс», предназначенный для изготовления блоков из ячеистого бетона конвейерным способом. Технологический процесс включает приготовление газобетонной смеси в перемешивающем устройстве, вспучивание на ударной площадке, созревание массива, накопление массива, его распалубку, разрезку и



затем укладку разрезанных массивов на автоклавные тележки, которые затем подают в автоклав (рис. 23).

Рис. 23. Технологическая схема производства газосиликатных блоков: 1 – самосвал; 2 – бункер; 3 – питатель-дозатор; 4 – конвейер; 5 – сито-бурат; 6 – емкость с водой; 7 – расходный бункер песка; 8 – мельница мокрого помола; 9 – насос; 10 – вагон с известью; 11 – приемный бункер; 12 – скребковый конвейер; 13 – элеватор; 14 – шнек; 15 – силос; 16 – расходный бункер извести; 17 – расходный бункер песка; 18 – мельница сухого помола; 19 – аспирационная шахта; 20 – циклон; 21 – электрофильтр; 22 – шнек; 23 – гомогенизатор; 24 – рукавный фильтр; 25 – шламбассейн; 26 – цементовозы; 27 – силос цемента; 28 – мешалка для приготовления алюминиевой суспензии; 29 – насос; 30 – емкость

алюминиевой суспензии; 31 – емкость воды; 32, 33, 34 – бункера шлама, вяжущего и цемента; 35 – дозаторы; 36 – вибробетономешалка; 37 – виброплощадка с формой; 38 – пост выдержки; 39 – разрез массива; 40 – автоклав

Выдержка изделий, изготавливаемых в индивидуальных формах, определяется временем, необходимым для достижения бетоном пластической прочности в пределах 0,01–0,015 МПа, после чего срезают горбушку. В некоторых случаях применяют прикатку горбушки специальными валками с целью уплотнения поверхностного слоя ячеистобетонной смеси. Технологически прикатка проще, чем резка, но эта операция приводит к увеличению средней плотности и снижению теплозащитных свойств изделий. Для устранения их недостатков изделия из газобетона готовят трехслойными: с уплотненными слоями сверху и снизу, а средний слой изготавливают из газобетона с более низкой объемной массой.

Для твердения изделий применяют автоклавную обработку, пропаривание или электропрогрев. В отдельных случаях практикуют двухстадийную тепловлажностную обработку изделий – сначала пропаривание, затем автоклавирование.

В начальный период запаривания с целью интенсификации процессов твердения и сокращения времени из автоклава удаляют воздух продувкой паром в течение 0,7–1,5 ч, с этой же целью применяют вакуумирование и отвод конденсата.

При кассетном способе изготовления газобетонных изделий вначале производят пропаривание в течение 6–7 ч до набора ими прочности при сжатии не менее 0,5 МПа. Изделия извлекаются из форм и направляются в автоклав. Это повышает заполнение автоклавов на 25% и сокращает время изотермической выдержки до 2,5–4,5 ч.

Коэффициент заполнения объема автоклава зависит от вида изделий (табл. 44).

Коэффициент заполнения автоклава равен 0,22 при гидротермальной обработке стеновых панелей в индивидуальных формах, 0,26 – массивов на поддонах и 0,42 – теплоизоляционных плит.

Таблица 44

**Коэффициент заполнения автоклавов в зависимости
от их размеров и габаритов ячеистобетонных массивов**

Размер автоклава, м	Габариты массивов, мм		Количество массивов в автоклаве, шт.	Коэффициент заполнения автоклава
	высота	ширина		
1	2	3	4	5
2×19	600	1130	10	0,34
	1200	1330	6	0,48
2×41	1200	1330	13	0,48
2,6×19	600	1130	18	0,36
	1200	1800	12	0,39
	1200	1800	6	0,39

Окончание таблицы 44

3,6×27	600	2260	24	0,38
	1200	1500	16	0,32

Расход пара на автоклавную обработку на отдельных предприятиях различен и колеблется от 206 до 650 кг/м³. Режимы автоклавной обработки представлены в табл. 45.

Таблица 45

Режимы автоклавной обработки изделий из ячеистых бетонов

Изделия	Толщина, мм	Продолжительность периода, ч					Общая продолжительность обработки, ч
		Прогрев и продувка паром	Подъем давления до 0,8 МПа	Выдержка при 0,8 МПа	Снижение давления	Вакуумирование	
Для наружных стен средней плотности 500–700 кг/м ³	200	0,7–1,5	1,5	6–7	1,5–2	0,5–1,5	10,2–13,2
	240	0,7–1,5	1,5	7–8	1,5–2	0,5–1,5	11,2–14,5
	300	0,7–1,5	1,5	9–10	1,5–2	1–1,5	13,7–16,5
Изготовленные горизонтально с разрезкой массива высотой 600 мм	–	0,7–1,5	1,5	5–14	1,5–2	1–1,5	<u>9,7–11,5</u> 19,2–20,3

Изготов- ленные вертикальной разрезкой массива высотой 600 мм	—	0,7–1,5	1,5	5–9	1,5–2	1–1,5	<u>9,7–11,5</u> 13,7–15,5
Из ячеистого бетона средней плотностью 800– 1200 кг/м ³	—	0,7–1,5	1,5	9–10	2–3	1–1,5	14,2–17,5
Теплоизоляци он-ные средней плотностью 300–400 кг/м ³	200 240 300	0,7–1,5 0,7–1,5 0,7–1,5	1,5 1,5 1,5	5–6 6–7 8–9	1,5–2 1,5–2 1,5–2	1–1,5 1–1,5 1–1,5	9,7–12,5 10,7–13,5 12,7–16,5

После автоклавной обработки изделия калибруют, их поверхность отделяют, из отдельных элементов собирают панели.

Укрупнительную сборку составных панелей из отдельных элементов производят в горизонтальном или вертикальном положении. На сопрягаемые грани предварительно откалиброванных изделий наносят клей, а в заранее изготовленные отверстия вставляют стальные тяги с шайбами и гайками и стягивают изделия. После архитектурной отделки и установки в них оконных и дверных блоков повторяют подтяжку. После автоклавную архитектурную отделку проводят вододисперсионными красками, эмалями, декоративными присыпками растворами.

Архитектурная отделка наружных стеновых панелей, изготовленных в индивидуальных формах, может быть проведена после автоклавной обработки, как и для составных панелей. Отделка панелей может быть осуществлена и во время формования. В этом случае на дно формы укладывают отделочный материал (плитку, дробленый камень и др.), заливают поризованным или обычным раствором и затем газобетонной массой.

Большим недостатком производства газобетона является большой расход теплоты. Это привело к созданию технологии безавтоклавного и монолитного газобетона. Вяжущим для получения неавтоклавных ячеистых и поризованных бетонов в основном служит цемент.

Область применения монолитного ячеистого бетона довольно широкая: возведение стен при строительстве одноэтажных домов, звукоизоляция потолков, тепло- и звукоизоляция стен и полов животноводческих помещений, возведение перегородок и теплоизоляция труб.

Целесообразно использовать в производстве неавтоклавного ячеистого бетона расширяющийся цемент, что позволит получать бетон с малой усадкой и требуемыми прочностными показателями.

Уменьшение усадки неавтоклавного ячеистого бетона может быть достигнуто не только за счет выбора цемента, но и других технологических приемов, например путем двухстадийного его изготовления. Сущность этого процесса заключается в следующем.

Вначале получают газобетонные гранулы одного размера, затем на их основе формуют ячеистобетонные изделия. Процесс изготовления гранул состоит в следующем: получают ячеистобетонный сырец, затем при достижении необходимой пластической прочности его разрезают на отдельные пластины и после набора ими прочности 0,3–0,5 МПа на специальной установке получают гранулы. Прочность гранул можно повысить тепловой обработкой, для чего их высушивают и подвергают поверхностной обработке соответствующими составами, или приданием гидрофобных свойств. Тепловлажностную обработку гранул на цементном или смешанном вяжущем проводят в пропарочных камерах, на известковом – в автоклаве.

На второй стадии из гранул объемной массой 300 кг/м^3 формуют изделия. Для этой цели гранулы помещают в форму и заполняют ее пенобетонной смесью при слабом вибрировании. Чтобы гранулы в процессе формования не всплывали, на форму устанавливают сетку, через которую в форму подают пенобетонную смесь. После предварительной выдержки изделия подвергают тепловой обработке в пропарочной камере или другими способами.

Достоинствами этой технологии являются более высокий коэффициент заполнения автоклава или пропарочной камеры, сокращенный срок тепловлажностной обработки по сравнению с крупными изделиями, использование смесей с низким содержанием вяжущего благодаря возможности упрочнения гранул поверхностной обработкой. Кроме того, это позволяет более широко применять различные отходы, которые непригодны для изготовления крупноразмерных изделий.

Ячеистый неавтоклавный бетон, полученный по двухстадийной технологии, характеризуется повышенной прочностью, небольшой усадкой, высокой морозостойкостью и относительно низкой теплопроводностью. По сравнению с одностадийной технологией неавтоклавным ячеистым бетонам, двухстадийная технология обеспечивает материалу более высокую трещиностойкость и пониженную влажность. От бетонов на легких заполнителях он отличается тем, что заполнитель и матрица имеют одинаковые деформативные свойства. Поэтому при воздействии на материал различных внешних факторов он, как более однородный по свойствам, оказывается более устойчивым.

Перспективным материалом является жаростойкий ячеистый бетон, изготавливаемый на основе традиционных вяжущих по обычной технологии газо- или пенобетона, но со специальными добавками. Температура применения 900–1200⁰С. Изделия из жаростойкого бетона пониженной средней плотности (до 600 кг/м³) могут быть применены в качестве теплоизоляции в тепловых агрегатах (до 600⁰С).

Такой материал имеет марку 35 при средней плотности 850–900 кг/м³ и предназначен для службы в качестве теплоизоляции до температур 900–1200⁰С. Изделия из жаростойкого бетона пониженной средней плотности (до 600 кг/м³) могут служить в тепловых агрегатах при температурах до 600⁰С.

3.3. Технология строительных материалов на основе портландцемента

3.3.1. Строительные растворы и сухие смеси

Строительными растворными смесями называются пластичные массы, состоящие из вяжущего, мелкозернистого заполнителя (песка) и воды и приобретающие в результате схватывания и твердения камнеподобную структуру. Затвердевшая растворная смесь называется строительным раствором.

Применение растворов в строительстве так же старо, как и применение самих вяжущих веществ. Строительные растворы служат для связывания отдельных кирпичей и элементов кладки между собой, омоноличивания сборных панелей и блоков, изготовления защитной и декоративной штукатурки, полов.

Для получения строительных растворов кроме всех разновидностей цементов могут быть использованы воздушная и гидравлическая известь, гипсовые и шлакоизвестковые вяжущие. Растворы на цементах, учитывая их высокую не только прочность, но и стоимость, употребляются в наиболее ответственных случаях: при возведении высотных сооружений, когда необходимо обеспечить быстрое твердение или придание сооружениям повышенной водонепроницаемости, стойкости к водной среде, атмосферным воздействиям и т. д.

В зависимости от вида применяемого вяжущего принято различать известковые, известково-пуццолановые, гипсовые, портландцементные растворы. Если для получения строительных растворов используется одновременно два или несколько видов вяжущих, такие растворы принято называть сложными или смешанными. На практике наибольшее распространение получили растворы на портландцементе и воздушной извести.

Для повышения теплозащитных свойств сооружений вместо плотного тяжелого кварцевого песка в качестве заполнителя в штукатурках могут применяться легкие пески: перлит, керамзит, шлак, пемза и некоторые органические заполнители. Использование легких песков снижает объемную массу растворов. По объемной массе различают тяжелые (объемная масса 1500 кг/м^3) и легкие (объемная масса менее 1500 кг/м^3) строительные растворы.

В зависимости от соотношения между вяжущим и заполнителем различают жирные и тощие растворы, а по консистенции – жесткие, пластичные и литые.

Количество вяжущего и воды в строительных растворах определяют такие важные свойства растворов, как их удобоукладываемость, подвижность и прочность. По прочности при сжатии образцов в 28-суточном возрасте строительные растворы подразделяются на марки – 4, 10, 50, 75, 100, 200 и 300.

Для повышения удобоукладываемости в состав строительных растворов могут вводиться пластификаторы: глина и поверхностно-активные вещества. Назначение состава раствора производится лабораторией в зависимости от предъявляемых к нему требований.

Строительные растворы приготавливают в двух видах: в виде сухих растворных смесей, требующих перед употреблением смешения с водой, и в виде готовых растворных смесей необходимой подвижности.

Обычно растворы приготавливаются в централизованном порядке на бетонорастворных заводах или растворносмесительных узлах. Дозировка материалов производится по массе. При приготовлении сухих растворных смесей песок предварительно высушивается. Перемешивание компонентов раствора производится в течение 1,5–2,5 мин в растворосмесителях, работающих по принципу принудительного смешивания. Растворы на пористых заполнителях перемешивают дольше – 2,5–3,5 мин.

Готовые строительные растворы должны поступать на строительную площадку в специально оборудованных автоцистернах с автоматической разгрузкой или доставляться автосамосвалами. Для предотвращения преждевременного схватывания растворов при транспортировке и хранении в них могут вводиться замедлители схватывания.

Следует отметить, что в последние годы все большее применение находят сухие строительные смеси (ССС), которые обеспечивают более высокое качество строительных работ, повышают культуру производства. СССР производят на специализированных предприятиях путем смешивания предварительно высушенного и прошедшего фракционирование кварцевого песка и магнезиальных вяжущих (гидратной извести, цемента и др.), а также различных химических добавок, придающих смесям дополнительные специфические свойства.

3.3.2. Бетон и железобетон

Бетоном называют искусственный камень, получаемый в результате твердения рационально подобранной смеси, состоящей из вяжущего, крупного (гравия или щебня) и мелкого (песка) заполнителя и воды.

В состав бетонных смесей могут вводиться различные добавки, корректирующие свойства бетонов в нужном направлении.

Для повышения сопротивления бетонного камня растягивающим напряжениям его армируют стальной арматурой. Такой композиционный материал называется железобетоном.

Бетоны классифицируют по следующим важнейшим признакам: объемной массе, прочности, виду вяжущего и заполнителя, а также по назначению. Различают особо тяжелые бетоны – с объемной массой более 2500, тяжелые (обычные) – 2200–2500; облегченные –

1800–2200, легкие – 500–1800 и особо легкие (теплоизоляционные) – менее 500.

В зависимости от крупности применяемого заполнителя бетоны бывают на мелкозернистом заполнителе (до 10 мм) и крупнозернистом (10–150 мм).

По назначению и применению в строительстве бетоны делятся на конструктивные, конструктивно-теплоизоляционные, теплоизоляционные, дорожные, гидротехнические, декоративные, жаростойкие, кислотоупорные, особо тяжелые для биологической защиты и т. д. По показателям прочности при сжатии бетоны имеют следующие марки: тяжелые – М 50–800; легкие – М 25–400.

Долговечность бетона характеризуется также его морозостойкостью. По морозостойкости бетоны подразделяются на выдерживающие от 50 до 500 циклов (тяжелые) и от 15 до 50 циклов (легкие) замораживания и оттаивания.

По виду заполнителя различают бетоны на плотных заполнителях, пористых и специальных, удовлетворяющих специальным требованиям (химической стойкости, защите от жесткого ионизирующего излучения, жаростойкости).

Применяемые для бетонов заполнители могут быть искусственного и природного происхождения. Для тяжелых бетонов обычно используют заполнитель из прочных магматических (гранит, базальт, диабаз) и метаморфических (гнейсы, кварциты) горных пород. Для обычных бетонов могут быть использованы менее прочные осадочные породы (известняки, доломиты). Для легких и теплоизоляционных бетонов наиболее пригодны пористые породы магматического и осадочного происхождения (пемза, туфы) и искусственные заполнители, получаемые либо дроблением некоторых отходов промышленности (шлаки и золы), либо вспучиванием таких горных пород, как глины (керамзит и аглопорит), гидрослюды (вермукулит), перлит и т. д.

Прочность заполнителя должна быть в 1,5 раза больше марки бетона, если последняя меньше 300, и в 2 раза больше, если марка бетона выше 300. Морозостойкость заполнителя может быть меньше заданной морозостойкости бетона. Заполнители для бетонов не должны содержать более 1% глинистых, илистых и органических примесей.

Мелкий и крупный заполнитель для бетонов должен быть строго определенного зернового состава. Требования к зерновому составу мелкого заполнителя для бетонов приведены в табл. 46.

Таблица 46

Гранулометрический состав мелкого заполнителя

Наименование	Полные остатки на контрольных ситах, % по массе, для бетонов		
	всех видов конструкций и изделий, кроме труб	Железобетонных и бетонных труб	
		напорных и низконапорных	безнапорных
Размер отверстий контрольного сита, мм:			
2,5	0–20	10–20	0–20
1,25	5–45	25–45	10–45
0,63	20–70	50–70	30–70
0,315	35–90	70–90	70–90
0,14	90–100	95–100	90–100
Проход через сито № 014	10–0	5–0	10–0
Модуль крупности	1,5–3,25	2,5–3,25	2,0–3,25

Пригодность крупного заполнителя в отношении гранулометрического состава определяют исходя из предельно допустимой для данного вида изделий наибольшей величины зерна $D_{\text{наиб}}$. Оптимальный зерновой состав крупного заполнителя должен соответствовать требованиям, представленным в табл. 47.

Таблица 47

Оптимальный зерновой состав крупного заполнителя для бетонов

Размер контрольных сит	$D_{\text{наим}}$		0,5 ($D_{\text{наим}} + D_{\text{наиб}}$)			
	5 мм	10 мм и более	Для одной фракции	Для смеси фракций	$D_{\text{наиб}}$	1,25 $D_{\text{наиб}}$
Полный остаток на ситах, % по массе	95–100	90–100 и более	40–80	50–70	0–10	0

Крупные заполнители не должны содержать более 25% зерен пластинчатой (лещадной) формы и более 35% – игловатой. Наиболее предпочтительной формой заполнителя является кубовидная.

Количество вводимых в состав бетонов заполнителей составляет 80–85%. В некоторые виды бетонов может не вводиться крупный (автоклавные бетоны) или мелкий (крупнопористый) заполнитель.

Прочность бетона зависит от многих факторов: марки применяемого цемента, водоцементного отношения и качества заполнителей. Выбор того или иного водоцементного отношения обусловлен обычно необходимостью обеспечить бетонной смеси требуемую удобоукладываемость (подвижность). Чем больше в бетонной смеси воды, тем выше ее подвижность и меньше конечная прочность. Наиболее экономичными являются жесткие бетонные смеси: они требуют меньшего расхода цемента, чем подвижные, и обеспечивают получение более прочных и долговечных бетонов. Зависимость прочности при сжатии бетона от водоцементного отношения выражается следующими формулами:

для обычных бетонов с В/Ц = 1,4 – 2,5

$$R_6 = A P_{\text{ц}} (B/C - 0,5),$$

для высокопрочных бетонов марок 500-800 с В/Ц более 2.5

$$R_6 = A P_{\text{ц}} (B/C + 0,5),$$

где A – коэффициент качества заполнителей, изменяющийся в пределах от 0,4 до 0,65; $P_{\text{ц}}$ – активность цемента; В/Ц – цементно-водное отношение.

Прочность бетона с течением времени возрастает примерно по логарифмическому закону. Для приближенных расчетов прочности бетонов в различные сроки твердения используют следующую формулу:

$$R_{28} = R_n \frac{\lg 28}{\lg n},$$

где R_n – прочность бетона в возрасте n суток; R_{28} – прочность бетона в возрасте 28 сут.

В зависимости от назначения бетонные и железобетонные изделия могут изготавливаться различными способами.

Перемешивание компонентов производится в смесителях принудительного действия.

Приготовленная бетонная смесь транспортируется в формовочный цех или на стройку (при использовании ее в монолитных

сооружениях). Уложенная масса уплотняется с применением различных методов уплотнения (вибрирования, трамбовки, прессования, центрифугирования и т.д.).

Сборные железобетонные конструкции производятся двумя способами – поточным в перемещаемых формах и стендовым в стационарных (неперемещаемых).

При поточном способе все технологические операции (очистка и смазка форм, армирование, формирование, твердение и распалубка) выполняются на специализированных постах, оборудованных стационарными установками и машинами. Формы с изделиями последовательно перемещаются по технологической линии от поста к посту. Поточный способ изготовления сборных железобетонных изделий может быть конвейерным и поточно-агрегатным.

При конвейерном способе изделия в формах перемещаются от поста к посту в принудительном порядке. Тепловлажностная обработка изделий производится в туннельной пропарочной камере непрерывного действия. Работа ведется одновременно на всех постах конвейера. Этот способ применяют на заводах большой мощности при выпуске однотипных изделий.

При поточно-агрегатном способе формы и формуемые изделия перемещаются от поста к посту краном с интервалом времени, зависящим от длительности операций на данном посту, который может колебаться от нескольких минут (например, смазка форм) до нескольких часов (пропаривание изделий). Работа ведется последовательно на каждом посту.

При стендовом способе производства изделия формуются на одном месте, а технологическое оборудование, необходимое для выполнения отдельных операций, последовательно перемещается от одной формы к другой. Стендовый способ применяют при изготовлении изделий большого размера или сложной конфигурации.

Разновидностью стендового способа является кассетный, при котором изделия изготавливают в вертикальных формах – кассетах, представляющих собой ряд отсеков, образованных стальными стенками. Кассетная установка имеет специальные устройства для обогрева изделий паром или электрическим током, что значительно ускоряет твердение бетона. Кассетный способ применяют для массового производства плоских тонкостенных изделий, например панелей внутренних стен.

3.3.3. Асбестоцементные изделия

Асбестоцементные изделия — это искусственные каменные материалы, получаемые в результате твердения однородных асбестоцементных масс, состоящих из цемента, распушенного асбеста и воды, взятых в строго определенных соотношениях.

Промышленность выпускает широкий ассортимент асбестоцементных изделий: кровельные и стеновые материалы, трубы и короба, электроизоляционные и декоративные изделия и т.д. Асбестоцементные изделия могут быть окрашены специальными красителями.

Основным сырьем для производства асбестоцементных изделий служат природный минерал асбест и портландцемент. Асбест – это группа минералов волокнистого строения, способных распадаться при механическом воздействии на тончайшие гибкие и волокнистые волокна. В природе асбестовые минералы встречаются в виде серпентиновых и амфиболовых минералообразований.

Характерным представителем асбеста является хризотиласбест, соответствующий химической формуле $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Хризотиласбест отличается высокой прочностью на разрыв по оси волокна. В среднем предел прочности при растяжении недеформированного волокна составляет 3200–5400 МПа, т. е. превышает прочность стали. Прочность распушенного асбеста при растяжении 600–800 МПа. Волокна асбеста хорошо адсорбируют воду и легко образуют с ней суспензию. Асбест несгораем, однако, при полной потере адсорбированной воды при 365⁰С и кристаллизационной при 550⁰С прочность и гибкость волокон резко падают.

Асбест имеет малую тепло- и электропроводность, высокую щелочестойкость и слабую кислотостойкость.

Качество асбеста характеризуется текстурой (степенью распушенности и деформирования волокон), средней длиной волокна, эластичностью, влажностью, степенью засоренности пылью. По текстуре различают жесткий (недеформированные пучки), полужесткий и мягкий (распушенное волокно) асбест. В зависимости от длины волокна установлено восемь сортов асбеста. Асбест с наиболее длинным волокном (более 18 мм) относят к 0-му и 1-му сортам, а с наименее коротким (менее 1 мм) – к 7-му сорту. Для

изготовления асбестоцементных изделий используют 3-й, 4-й, 5-й и 6-й сорта асбеста.

Портландцемент для производства асбестоцементных изделий должен быстро твердеть, но он медленно схватывается (начало схватывания – не ранее 1 ч 30 мин, конец – не позднее 10 ч). Для изготовления асбестоцементных изделий применяют портландцемент марок 400 и 500, содержащий не менее 52% алита. Количество трехкальциевого алюмината в цементе не должно превышать 8%, свободного СаО – более 1%, а оксида магния – более 5%, так как эти минералы снижают прочность и морозостойкость готовых изделий. В портландцементе для асбестоцемента не должны содержаться активные минеральные добавки (за исключением гипса), поскольку они ухудшают фильтрационные свойства асбестоцементной суспензии. При твердении асбестоцементных изделий в автоклавах разрешается использование песчанистого портландцемента, содержащего 40–45% молотого кварцевого песка. Тонкость помола портландцемента должна быть достаточно высокой, но не чрезмерной, так как с увеличением измельчения цемента повышается его водопотребность, и затрудняются операции обезвоживания и уплотнения. Удельная поверхность портландцемента для асбестоцемента должна быть равной 2900–3200 см²/г. Вода для производства асбестоцементных изделий должна быть чистой и подогретой примерно до 30⁰С. Недопустимо присутствие в воде глины, органических веществ и минеральных солей.

Асбестоцементные изделия изготавливают тремя способами: мокрым – из асбестоцементных суспензий, содержащих не более 20% твердых компонентов; полусухим – из асбестоцементной массы, содержащей более 20% сухих компонентов; сухим – из смеси асбеста, песка и цемента с влажностью 12–16%.

Асбестоцементные листы и трубы получают главным образом мокрым способом.

Расщепление частиц асбеста на составляющие меньшей толщины называется распушкой (рис. 24). В асбесте каждая частица состоит из множества элементарных фибрилл и может расщепляться на составляющие все меньшей толщины. Целью распушки является и уменьшение толщины волокна для улучшения армирования асбестом цементного камня. Распушивать асбест можно различными способами. Но независимо от способа распушки вначале необходимо

разрушить связь между фибриллами в иголках, для чего требуются значительные усилия. Только после этого возможно разделение иголок на волокна с меньшими усилиями. Поэтому распушку асбеста производят в две стадии.

На первой стадии асбест подвергают сильному сжимающему усилию в бегунах или валковых машинах. Обмятие асбеста в бегунах производят при одновременном его увлажнении водой. Влажность асбеста после обработки составляет 30–35%.

На второй стадии частицы с ослабленными связями разделяют на волокна в вихревых турбулентных потоках жидкости (в гидропушителях, голлендерах) или воздуха (в дезинтеграторах).

При работе бегунов важно, чтобы зазор между подом и нижними кромками скребков составлял 4–6 мм. Длительность обмятия в бегунах в зависимости от месторождения и марки товарного асбеста составляет 12–15 мин. Степень распушки после обмятия должна быть не менее 30%. На второй стадии пучок, у которого расщеплен один конец, приобретает веерообразную форму. При дальнейшей обработке веерообразные пучки еще больше расщепляются, уменьшается диаметр волокон, они искривляются, образуют петли, перепутываются с соседними волокнами, направление осей волокон уже не совпадает с направлением оси пучка. На заключительной стадии расщепление волокон прекращается, а происходит лишь разрыв крупных флокул на более мелкие. Спутанные во флокулы волокна нельзя равномерно распределить в цементном камне и ориентировать их в направлении действия растягивающих сил. Поэтому как недостаточная, так и чрезмерная распушка асбеста ведет к снижению прочности асбестоцемента.

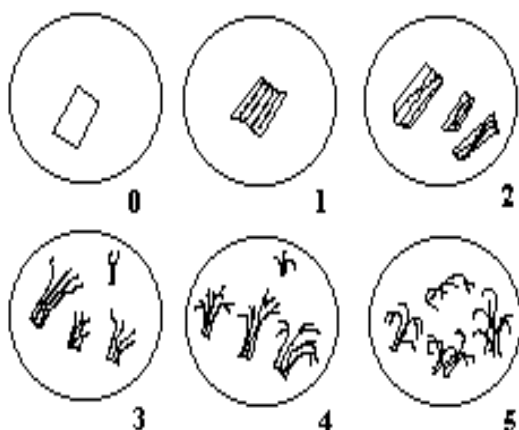


Рис. 24. Влияние распушки на дисперсность и конфигурацию частиц асбеста: 0 – нераспушенный асбест; 1, 2, 3, 4, 5 – стадии распушки

Получение асбестоцементной суспензии производится в голлендерах либо турбосмесителях, куда подается асбестовая суспензия после гидравлической распушки, порция цемента 800–900 кг для листов, 450–600 кг для труб и дополнительное количество оборотной воды. В процессе перемешивания на волокнах асбеста адсорбируются ионы, образующиеся при диссоциации продуктов гидратации цемента. Волокна в веерообразном пучке покрываются цементом в большей живно налипают и частицы цемента.

Чем больше флокул содержится в асбестоцементной суспензии, тем больше ее микронеоднородность, что является следствием чрезмерного диспергирования.

На структуру асбестоцемента и его технические свойства влияет интенсивность перемешивания. Асбестоцемент из смеси, полученной при высокой интенсивности перемешивания (в голлендерах), имеет большую прочность, чем из смеси, приготовленной при малой интенсивности перемешивания (в лопастном смесителе). Но перерабатывать первую суспензию труднее, чем вторую, вследствие ухудшения ее фильтруемости и высокой плотности полученного из нее асбестоцементного слоя. Следует отметить, что длительное и интенсивное перемешивание может привести к смыванию зерен цемента с поверхности волокон. Поэтому после гидравлической распушки асбестоцементная суспензия поступает в тихоходную ковшовую мешалку, в которой создают запас массы для равномерного питания формовочных машин.

На рис. 25 представлена технологическая схема производства асбестоцементных изделий (АЦИ).

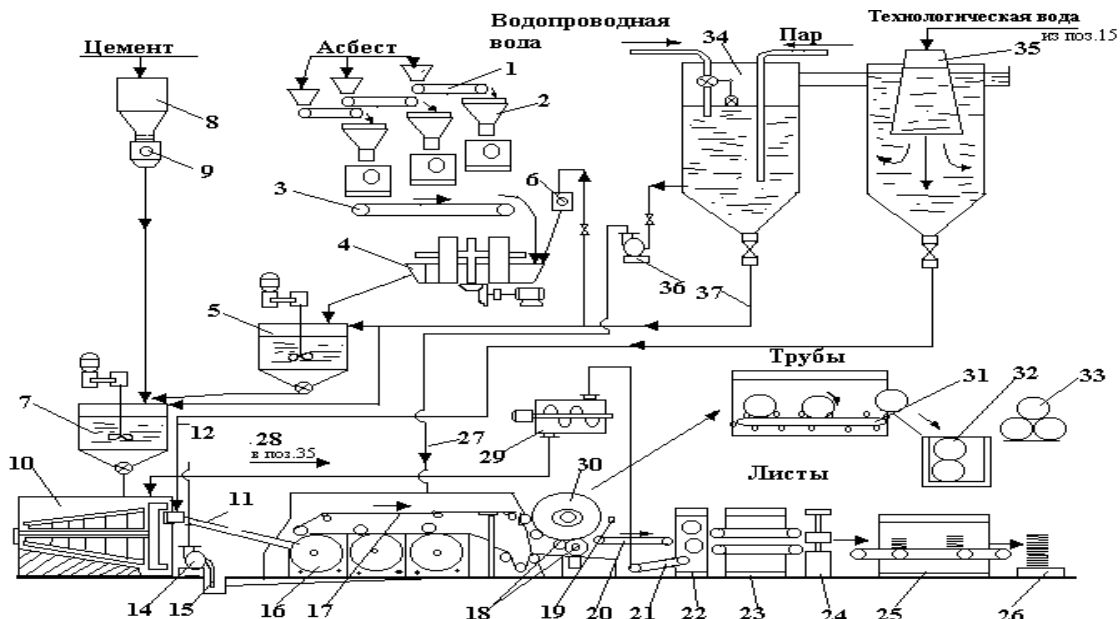


Рис. 25. Технологическая схема производства АЦИ: 1 – ленточные конвейеры для подачи асбеста; 2 – дозаторы; 3 – сборный конвейер; 4 – бегуны; 5 – гидропушитель; 6 – дозатор воды; 7 – турбосмеситель; 8 – расходный бункер цемента; 9 – весовой дозатор; 10 – ковшевая мешалка; 11 – желоб; 12 – трубопровод воды для разжижения суспензии; 13 – листоформовочная машина; 14 – насос; 15 – приемок отфильтрованной воды; 16 – сетчатый цилиндр; 17 – сукно; 18 – пресс-вал; 19 – механический срезчик; 20 – транспортер; 21 – транспортер сырых обрезков; 22 – механизм резки; 23 – агрегат волнировки; 24 – укладчик; 25 – транспортер камеры тепловой обработки; 26 – складирование листов; 27 – трубопровод воды для промывки сукна; 28 – трубопровод отфильтрованной воды; 29 – мешалка обрезков; 30 – линия подачи труб от трубоформовочных машин; 31 – конвейер твердения труб; 32 – бассейн с водой; 33 – тепловой склад; 34 – рекуператор; 35 – рекуператор чистой воды; 36 – трубопровод осветленной воды; 37 – насос

В ковшовой мешалке перемешивание осуществляется с такой интенсивностью, чтобы предотвратить как оседание частиц, так и сцепление между асбестовыми пучками и образование структурной сетки (рис. 26). В ковшовую мешалку подают также суспензию, получаемую переработкой бракованного полуфабриката и его обрезков в лопастной мешалке. Время от образования возвратного брака и обрезков до их переработки – 5–8 мин. Концентрация суспензии 10–14%.

Асбестоцементную суспензию доводят до рабочей концентрации 8–14% при производстве листов и 3–8% – труб, разбавляя её оборотной технологической водой. При производстве изделий асбест,

подаваемый конвейерами 1, дозируется по массе дозаторами 2 и сборным конвейером 3 доставляется в бегуны 4. В бегунах 4, а затем в гидропушителе 5 осуществляется первая операция – расщепление асбеста. Для облегчения распушки в бегуны подается большое количество воды. Вода подается и в гидропушитель 5, где асбест обрабатывается в виде водоасбестовой смеси, содержащей 50 г асбеста на 1 л воды. Распушенный асбест перекачивается в турбосмеситель 7, в который из расходного бункера 8 через дозатор 9 подается цемент. Полученная асбестоцементная суспензия поступает в ковшовую мешалку 10.

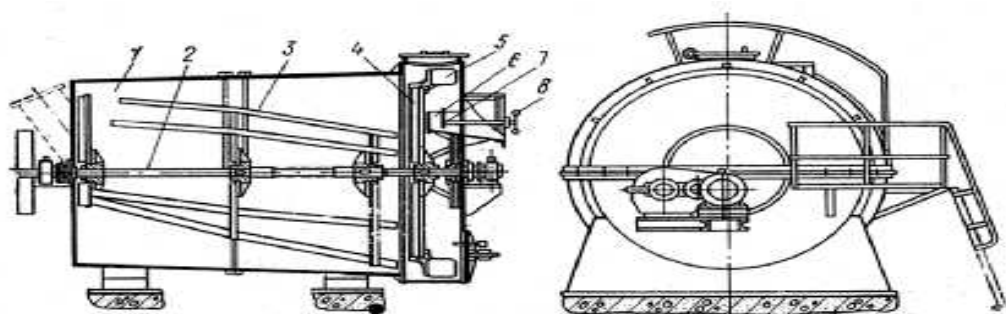


Рис. 26. Ковшовая мешалка: 1 – корпус; 2 – вал; 3 – лопасти; 4 – колесо; 5 – ковши; 6 – коробка; 7 – заслонка; 8 – штурвал

Асбестоцементная масса из ковшовой мешалки непрерывно подается в ванну листоформовочной машины (рис. 27), где перемешивается мешалками.

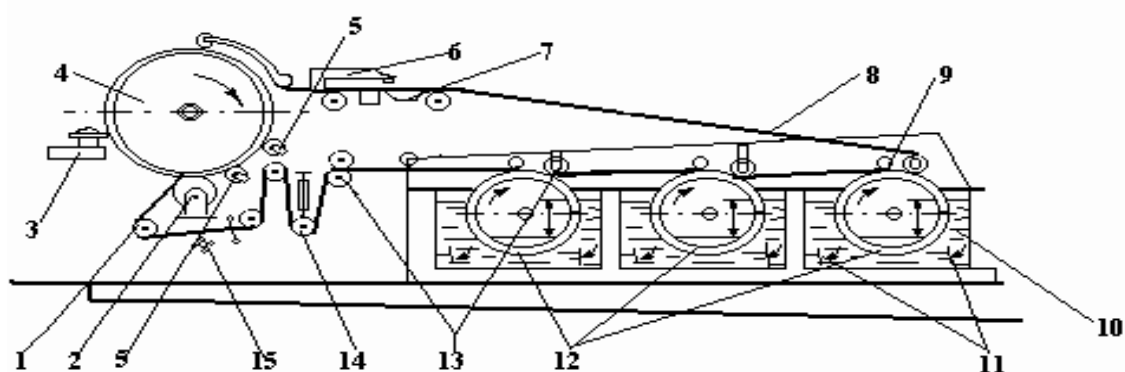


Рис.27. Схема работы трехцилиндровой кругросетчатой листоформовочной машины: 1 – направляющий валик; 2 – опорный валик; 3 – срезчик; 4 –

форматный барабан; 5 – пресс-валы; 6 – регулировочный валик; 7 – вакуум-коробка; 8 – сукно; 9 – отжимной валик; 10 – ванна; 11 – мешалка; 12 – сетчатый цилиндр; 13 – отжимные валки; 14 – натяжной валик; 15 – отбойный валик

В ванне находится полый цилиндр, обтянутый металлическими сетками. В ванну подают асбестоцементную суспензию в таком количестве, чтобы цилиндр был погружен в нее на $\frac{3}{4}$ своего диаметра. Вода, содержащаяся в асбестоцементной массе, проходит во внутреннюю полость цилиндра и сливается через его торцы. Так как скорость истечения воды из цилиндра выше скорости заполнения его водой через сетки, уровень массы в ванне выше уровня воды внутри цилиндра. Возникающее вследствие этого гидростатическое давление на наружной поверхности обеспечивает фильтрацию асбестоцементной массы на сетке. Частицы асбестоцемента при фильтрации воды задерживаются на поверхности сетки цилиндра и образуют первичный асбестоцементный слой – пленку.

Сверху сетчатого цилиндра перемещается бесконечное сукно, приводимое в движение опорным валом (пресс-валом). Сукно прижимается к верхней сетке цилиндра отжимным валом и приводит во вращение цилиндр и отжимной вал. Первичный асбестоцементный слой, образованный на сетке цилиндра, непрерывно снимается прижатой к нему ворсистой поверхностью сукна в виде тонкой бесконечной пленки. Пленка содержит до 70% воды. Отжимной вал, прижимая сукно к сетке цилиндра, уплотняет ее до влажности 50–55%. Для дополнительного обезвоживания асбестоцементной пленки установлена вакуум-коробка. Создавая разрежение, через слой асбестоцементной пленки непрерывно отсасывается воздух, чем производится ее уплотнение и снижается влагосодержание до 42–45%.

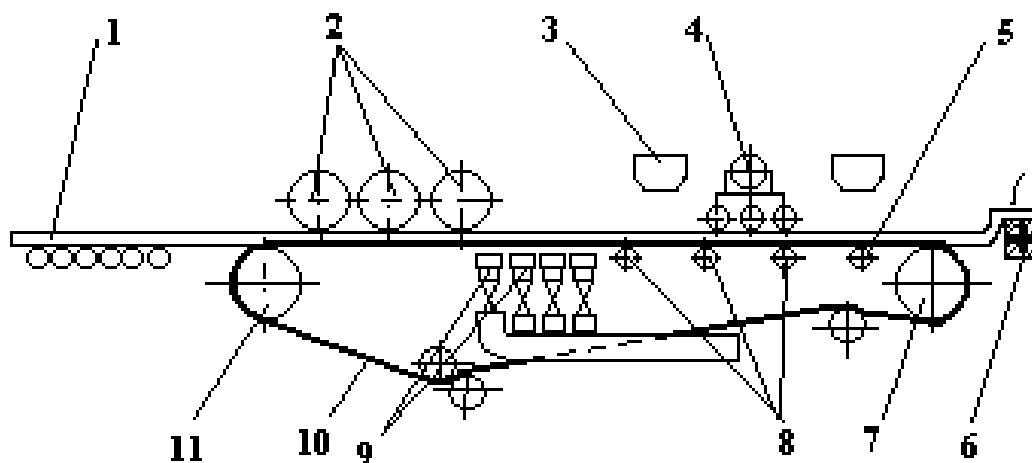
После вакуум-коробки сукно, двигаясь, подводит асбестоцементную пленку под форматный барабан, к которому оно прижимается опорным валом. Пленка дополнительно прессуется, отжимается и переходит с сукна на форматный барабан, имея влажность 22–30 %. На форматном барабане происходит получение слоя заданной толщины. Слой разрезают с помощью гильотинных ножниц по образующей форматного барабана и снимают в виде асбестоцементной ленты. После снятия асбестоцементной ленты сукно очищается сукнобойкой и промывается водой из спринклерных трубок. Очищенное и промытое сукно отжимается и поступает к сетчатому цилиндру для очередного снятия первичной асбестоцементной ленты.

Волнирование листов производят в пластичном состоянии с целью придания им заданного профиля. Асбестоцементные листы изготавливают двумя способами: беспрокладочным и прокладочным, при котором каждый лист укладывается на металлическую форму. Основное достоинство прокладочного способа – обеспечение точности профиля листов, а недостаток – большая металлоемкость. При прокладочном способе накат укладывается в форму, смазанную веретенным маслом, и направляется в складчатый волнировщик и затем в камеру твердения. Перенос листов и прокладок осуществляется вакуум-коробками.

При беспрокладочном способе накат после разрезки направляется на вакуумный или цепной волнировщик.

Отволнированный лист вакуум-устройством укладывается на тележки, дно которой имеет профиль листа, а боковые стенки не дают накату расправиться. На тележку укладывается 8–12 листов и направляется в камеру твердения.

Прессование плоских листов производят под давлением 20–35 МПа с целью увеличения их плотности на 10–15% и прочности на 20–35%, получения гладкой лицевой поверхности. Допустимое время между формованием наката и прессованием листов не более 1,8 ч. Прессование крупноразмерных листов осуществляют на гидравлическом прессе Д-0053. Число одновременно прессуемых листов 100–150 шт. Мелкоразмерные листы прессуют на гидравлических прессах с усилием 75–50 МН. Крупноразмерные асбестоцементные листы получают с применением плоскостной



машины (рис. 28).

Рис. 28. Технологическая схема производства крупноразмерных листов: 1 – роликовый конвейер; 2 – прессующие валки; 3 – посыпочные бункера; 4 – вибромеханизм; 5 – поддерживающие валки; 6 – приемная ванна; 7 – приводной вал; 8 – малые валки; 9 – вакуум-коробка; 10 – сетчатое полотно; 11 – натяжной вал

Технологическая схема изготовления плоских листов состоит из двух участков: заготовительного и листоформовочного. В заготовительном отделении отдозированная асбестовая шихта подается в бункер питателя и поступает в смеситель-увлажнитель, в котором асбест перемешивается и увлажняется до 33%. Увлажненная асбестовая шихта направляется в валковую машину для обминания встречно вращающимися гладкими валками, а затем поступает в гидропушитель, в который подается необходимое количество воды для получения асбестовой суспензии.

Приготовленная асбестовая суспензия и оттарированный по массе цемент поступают в смеситель асбестоцементной массы. Перемешивание асбеста происходит в вертикально нисходящем потоке асбестовой суспензии при одновременном воздействии подвижных и неподвижных лопастей. Приготовленная асбестоцементная масса подается в ковшовый смеситель, который питает плоскосетчатую машину. В ней асбестоцементная суспензия непрерывно подается на сетку, где происходит обезвоживание суспензии, формование ленты, уплотнение и дополнительное обезвоживание листа. Отформованная лента дополнительно уплотняется на прессе и направляется на раскрой и укладку в стопы с последующим твердением в камерах принудительного твердения.

Твердение асбестоцементных изделий осуществляется до набора ими нормативных физико-механических показателей, предусмотренных ГОСТами и ТУ.

Как правило, твердение производят в две стадии: предварительное до набора изделиями прочности, обеспечивающей их дальнейшее бездефектное транспортирование и окончательное складирование.

Предварительное твердение волнистых листов производят на тележках в конвейерах твердения в паровоздушной среде при 20–30⁰С (в начале камеры) и 50–60⁰С (в середине и конце камеры) и относительной влажности не менее 80% в течение 3,5–4 ч. В результате предварительного твердения листы должны иметь прочность на изгиб 6–8 МПа. Затем для восполнения в порах изделий

влаги, испарившейся на конвейере твердения, пачки листов помещаются на 30 мин в увлажнитель с подогретой до 40⁰С водой. Эта операция улучшает условия окончательного твердения, а прочность изделий повышается на 7–12%.

Предварительное твердение плоских листов осуществляется в течение 4–6 ч до достижения ими прочности на изгиб 12 МПа.

Предварительное твердение труб производится в паровоздушной среде на роликовых конвейерах, на которых с одновременным перемещением вдоль оси конвейера трубы вращаются для сохранения цилиндрической формы. Продолжительность твердения до 26 ч при относительной влажности 85–90% и температуре 30–50⁰С на верхнем и среднем ярусе и 50–60⁰С на нижнем. Помимо паровоздушного воздействия трубы подвергаются орошению водой с температурой 55–65⁰С.

Для сохранения цилиндрической формы в конце напорных труб вставляются на первые 30–40 мин пробки, наружный диаметр которых на 2 мм меньше внутреннего диаметра труб.

Водное твердение труб осуществляется в течение 3–8 сут в бассейнах с водой, имеющей температуру не ниже 20⁰С. Окончательное твердение изделий производится в закрытом помещении (теплом складе) при температуре не ниже 15⁰С и относительной влажности 70–80%. Сроки выдержки на теплом складе: волнистых и мелкогабаритных плоских листов 7–10 сут, крупногабаритных листов и труб 14 сут (с момента формования).

При применении песчаного цемента предварительное твердение осуществляется либо по указанным выше режимам в конвейерах, либо путем выдержки в течение 1 сут в атмосфере цеха. Окончательное твердение производят в автоклавах по режиму: 2 ч подъем давления до 0,8 МПа, изотермическая выдержка – 8 ч, спуск давления – 1–2 ч.

Очистка технологической воды. Технологический процесс получения асбестоцементных изделий сопровождается образованием большого количества отработанной воды, насыщенной известью, гипсом (в пересчете на SO_4^{-2} – в пределах 20–120 мг · экв/л), твердыми частицами асбеста и цемента до 10 г/л, в том числе Cr^{6+} – до 0,1 мг/л.

Очистка воды производится путем седиментации в рекуператорах. На одну технологическую линию, как правило, устанавливают три рекуператора, из них в два поступает отработанная вода, а третий является сборником частично очищенной в них воды. Рекуператоры

оборудованы механизмами снятия пены и очистки стенок. Общее количество воды, подаваемой за один час на одну листоформовочную машину, составляет примерно 200 м^3 , из которых 150 м^3 расходуется на промывку сукна и сеток цилиндров, а остальное – на приготовление и разжижение до рабочей консистенции асбестоцементной суспензии. Убыль технологической воды с влажным полуфабрикатом и за счет испарения (1–1,5%) пополняется водопроводной водой. В рекуператоре осветленной воды она подогревается до $30\text{--}50^\circ\text{C}$, что ускоряет фильтрацию суспензии на сетчатых цилиндрах и улучшает работу рекуператорной системы.

Используя гидроциклоны, можно улучшить очистку технологической воды.

Периодически (обычно один раз в месяц) рекуператорную систему очищают, воду из рекуператоров сливают в наружный отстойник горизонтального типа. В отстойник в ряде случаев (1–2 раза в смену) сливают часть наиболее грязной воды из конусной части рекуператоров. После отстоя воду из отстойников вновь используют в технологическом процессе. Если вода в отстойнике содержит сверхнормативное количество растворимых солей, ее подвергают химической очистке либо разбавляют водопроводной водой. К химической очистке воды относят: ее нейтрализацию в реакторных колоннах углекислотой отходящих из котельной дымовых газов; восстановление Cr^{6+} (попавшего из цемента) в нетоксичный Cr^{3+} с помощью железного купороса. Однако полностью проблема замкнутой системы рекуперации пока не решена. Одним из вариантов ее решения может быть использование обработанной технологической воды, например, для приготовления мелового шлама на известковом заводе. Это позволяет получать известь среднегасящуюся, что является более подходящим вариантом в случае использования ее для производства газосиликатных блоков.

Технология производства АЦИ экструзией. Обычно для получения изделий методом экструзии применяют следующий состав смеси: асбест (5–6 групп) – 16–18%, цемент 82–84%, вода 21–23%, пластификатор-карбометилцеллюлоза – 1–1,1% (от сухих компонентов). Методом экструзии изготавливают кровельные панели, подвесные потолки, швелеры, стеновые и перегородочные панели.

Асбестоцементную смесь с пластификатором готовят в следующей последовательности: распушка асбеста, дозирование компонентов, их смешение, приготовление раствора пластификатора, смешение его с

сухими компонентами. Распушку производят в две стадии: в течение 12–15 мин в бегунах до распушки не менее 40%, а затем в аэропушителе (вентиляторе) до степени распушки не менее 60%. Влажность обмятого асбеста не более 60%. Распушенный асбест пневмотранспортом подается в силоса, из которых весовым дозатором поступает в смеситель сухих материалов, куда в течение 1–1,5 мин подают порцию цемента. Компоненты перемешивают 3–5 мин и смешивают с предварительно приготовленным в турбомешалке раствором карбометилцеллюлозы.

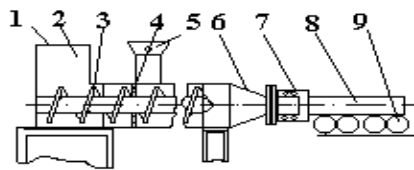


Рис. 29. Схема экструдера: 1 – пресс; 2 – загрузочная камера; 3 – вал; 4 – решетка; 5 – вакуум-камера; 6 – головка пресса; 7 – мундштук; 8 – изделия; 9 – рольганг

Смешение компонентов производят в бетоносмесителе циклического действия. Режим приготовления асбестоцементной смеси следующий: загрузка и перемешивание сухих компонентов – 2,5–3 мин, ввод пластификатора – 1,5–2 мин, перемешивание массы 4 мин, температура смеси не должна превышать 23⁰С, так как повышение ухудшает работу

Смесь выгружается в ящичный питатель для создания запаса и взвешивания массы в формовочную машину вакуум-ленточного пресса, который называют еще шприц-машиной. Режим формования: разрежение в вакуум-секциях 80 кПа; скорость выдавливания панелей 4–6 м/мин; влажность сформованных изделий 21–23%; плотность не менее 1,45 м³/г. Температура средней вертикальной перегородки не выше 40⁰С.

Отформованная лента на приемном роликовом конвейере разрезается на панели длиной 6,1–6,2 м, правится для придания нужной формы и помещается в жесткий поддон для последующей подачи на предварительное твердение. Брак не позднее чем через 15 мин и с температурой не выше 32⁰С возвращается в смеситель формовочной машины.

Предварительное твердение осуществляется в камерах туннельного типа в паровоздушной среде с температурой 50–60⁰С и относительной влажностью 85–90% в течение 6–10 ч. Окончательное – на теплых складах в течение 7 сут при относительной влажности около 70% и температуре не ниже 15⁰С.

Сложные детали, такие, как коньковые детали, короба раструбов, изготавливают инъекционным способом. Сущность этого метода заключается в том, что суспензию нагнетают в разъемную фильтрующую форму, внутренняя перфорированная поверхность которой выполнена из нержавеющей стали и соответствует конфигурации изделия. Затем массу уплотняют с помощью резинового чехла, через который передается давление прессования. Форма-матрица раскрывается, и сформованное изделие снимают на деревянный сердечник. В течение 3 ч изделия твердеют с сердечником при относительной влажности 70% и температуре не ниже 15⁰С. Затем изделие снимаются и вставляют пробки, препятствующие деформациям. Окончательное твердение происходит в цехе в течение 7–10 сут.

Декоративные асбестоцементные изделия. Листы с рельефной поверхностью могут быть получены следующими способами: прокаткой валками на текстурной машине; форматированием на рельефном барабане; прессованием на рельефных поддонах. Листы с тисненой поверхностью для сохранения рельефа должны укладываться стопами малой высоты.

Цветные асбестоцементные изделия могут быть окрашены либо объемно по всей толщине, либо поверхностно. При сплошной окраске процесс формования не отличается от процесса изготовления обычных листов. Окраску производят полиакрилатными красками с пигментами или цветными цементами.

Разработан также способ окраски крупноразмерных листов составами на основе калиевого жидкого стекла. Листы в возрасте не менее 14 сут подвергаются шлифованию и очистке и направляются в туннельную сушилку, где при 170–300⁰С выдерживаются 15–20 мин.

В краскоподготовительном отделении приготавливают окрасочный состав. Жидкое калиевое стекло с плотностью 1,33–1,35 г/см³ готовят растворением в течение 4–5 ч в реакторах периодического действия. Соотношение силикат-глыбы и воды 1:2. Предварительно тонкоизмельченный кварцевый песок с удельной поверхностью 10000 см²/г и пигмент смешиваются в шаровой мельнице, куда через мерник заливается жидкое стекло. Вязкость готовой краски 15–30 с по вискозиметру ВЗ–4. Окрашивают листы форсунками, совершающими возвратно-поступательные движения в изолированной камере. В камеру листы поступают с температурой

60–90⁰С. После окрашивания изделия подсушивают в туннельной сушилке при 90–120⁰С в течение 3–5 мин.

Для предотвращения коробления окрашенных листов при эксплуатации их тыльную поверхность покрывают слоем жидкого калиевого стекла плотностью 1,25–1,28 г/см³. Нанесение компенсирующего слоя и его последующую сушку производят в агрегатах поточной линии аналогично указанным ранее.

Технология окраски асбестоцементных листов после их затвердения эмалями и красками на органической основе включает калибровку, очистку, подсушку, нанесение покрытия и сушку каждого слоя при 50–100⁰С, нанесение печатного рисунка и покрытие его лаком с последующей окончательной сушкой.

Утилизация отходов. Влажные отходы производства составляют около 1% исходного сырья, а сухие – 4–8%.

Основное направление утилизации отходов – использование в производстве. Влажные отходы добавляют обратно в суспензию. Для этой цели в массозаготовительном отделении устанавливают смесители, куда «продувают» наиболее концентрированную воду из конусной части рекуператоров.

Новые направления утилизации отходов – их применение при изготовлении экструзионных погонажных изделий, вводя в асбестоцементную смесь 15–20% отходов взамен цемента.

Отходом являются также бумажные мешки из-под асбеста, масса которых составляет около 0,8% потребляемого его количества. Освоена технология переработки мешков и введения получаемого вторичного целлюлозно-бумажного волокна (3–5% массы асбеста) в сырьевую смесь для получения волнистых кровельных листов. При этом на 10–15% повышается их ударная вязкость.

Бумажные мешки размалывают в течение 15–20 мин в гидроразбивателе, куда их загружают в соотношении 60–75 кг на 2,5 м³ воды. Полученную пульпу с концентрацией 2,5–3% через буферную емкость (с мешалкой) и объемный дозатор насосом подают в турбосмеситель для смешения с асбестовой суспензией до загрузки цемента. Далее технологический процесс практически не отличается от обычного процесса производства.

3.3.4. Огнеупорные бетоны

Жаростойкие и огнеупорные бетоны – новый вид технических материалов, которые по физико-химическим свойствам являются огнеупорами, а по методам изготовления и способам применения могут быть отнесены к бетонам.

К жаростойким и огнеупорным бетонам относятся:

- бетонные изделия, имеющие определенную геометрическую форму и размеры;
- бетоны неформованные, т. е. не имеющие определенной формы и размеров. Применяются в виде смесей или масс после смешения с отвердителем.

Огнеупорные бетоны предназначены для монолитной или блочной футеровки тепловых агрегатов и их элементов, а также для ремонта огнеупорной кладки.

Жаростойкие и огнеупорные бетоны классифицируются по общим и специальным признакам.

К общим классификационным признакам огнеупоров относятся: химико-минералогический состав, огнеупорность, пористость, область применения, максимальная температура применения.

К специальным классификационным признакам относятся: тип связки (вяжущего), способ формования, форма и размеры, условия упрочнения.

Для неформованных бетонов к специальным классификационным признакам относятся способ укладки и уплотнения, физическое состояние при поставке.

По химико-минералогическому составу огнеупорные бетоны подразделяются на 15 типов: кварцевые, алюмосиликатные, периклазовые, хромитовые, циркониевые и др.

По допустимой температуре применения бетоны делятся на классы от «З» (до 300⁰С) до «18» (до 1800⁰С).

По огнеупорности бетоны подразделяются на жароупорные с огнеупорностью ниже 1580⁰С и огнеупорные – выше 1580⁰С.

Огнеупорные бетоны в зависимости от типа связки подразделяются: на гидратационной связке (воде) и химической связке (фосфатные и сульфатные связки, жидкое стекло и кремнийорганические связки).

По плотности огнеупорные бетоны подразделяются на 8 групп от особоплотных с открытой пористостью до 3% до ультрапористых с общей пористостью более 75%. Бетоны с общей пористостью менее

45% принято считать плотными, а от 45 и выше – теплоизоляционными.

Формование изделий может производиться:

- полусухим способом (прессование, тромбование, виброуплотнение);
- пластичным методом или термопластическим прессованием;
- литьем и вибролитьем.

Огнеупорные изделия по форме и размерам бывают:

- фасонные;
- простой или сложной конфигурации;
- блочные с массой от 40 до 1000 кг;
- крупноблочные с массой более 1000 кг.

По условиям отвердевания огнеупорные бетоны делятся на:

- воздушнотвердеющие, приобретающие заданные свойства при твердении на воздухе;
- гидротермальные, твердеющие во влажной среде на воздухе либо при обработке в автоклаве или пропарочной камере;
- термотвердеющие, упрочняющиеся при нагревании до 600⁰С.

Неформованные бетоны могут укладываться и упрочняться прессованием, трамбованием, торкретированием, вибрированием и литьем.

По физическому состоянию при поставке неформованные бетоны подразделяются на сыпучие, пластичные и жидкотекучие.

Некоторые составы бетонов и их свойства представлены в табл. 48.

Таблица 48

Составы и свойства жаростойких и огнеупорных бетонов

Состав				Свойства	
Вязущее (В)	Молотая добавка (Д)	Заполнитель (З)	Соотношение компонентов В:Д:З	Огнеупорность, °С	Термостойкость (количество теплосмен)
Портландцемент марки «500»	—	цементный клинкер	1:0(2–3)	1700	1–2
Портландцемент	шамот	шамот	3:1:12 1:1:3	1500 1600	15–20

Жидкое стекло с плотностью 1,3 г/см ³	шамот	шамот	1:13	1400–1670	более 30
Жидкое стекло с плотностью 1,3 г/см ³	периклаз	периклаз	1:1:6	1700	1–2
H ₃ PO ₄ с плотностью 1,25 г/см ³	—	шамот	1:13	1890	более 50

Наиболее распространенным связующим для жаростойких бетонов является жидкое стекло, или порошок силикат-глыбы. Такие бетоны отверждаются при автоклавировании либо при нагревании выше 600⁰С. Жидкое стекло применяется для изготовления бетонов трех основных видов кремнеземистых, алюмосиликатных и периклазовых.

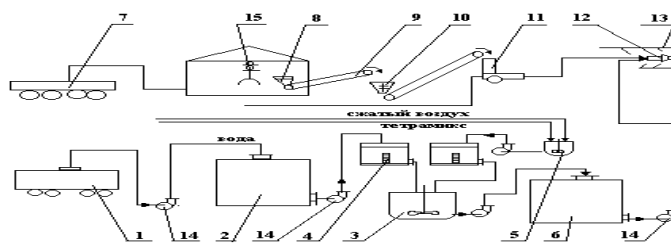
В кремнеземистых бетонах заполнителем служат дианас или кварциты. В качестве алюмосиликатных заполнителей используют шамот, огнеупорные шлаки, другие отходы.

Для периклазовых бетонов применяют спеченный периклазовый порошок, бой магнезиальных бетонов, сталеплавильные, хромитоглиноземистые и ферросплавные шлаки, бой периклазошпинелевых изделий и т. д. Заполнители обычно тонко измельчают, чтобы добиться плотной упаковки, когда мелкие зерна должны укладываться в промежутках между крупными, не раздвигая их. Жидкое стекло в состав бетонов вводится в количестве 6,5–18 мас. %. Силикатный модуль применяемых жидких стекол должен быть в пределах 2,65–3,40, а плотность 1,36–1,50 г/см³.

Для отверждения жидкого стекла в состав жаростойких бетонов вводят кремнефторид натрия, феррохромовый шлак, а также вещества, содержащие β или γ форму C₂S. С увеличением содержания жидкого стекла в бетонах с 6,5 до 18 мас. % снижается их огнеупорность с 1700 до 1000⁰С. Модифицирование натриевого жидкого стекла специальными добавками позволяет снизить расход жидкого стекла при сохранении хорошей удобоукладываемости бетона. На кафедре ХТВМ БГТУ разработан состав жаростойкого бетона на жидком стекле, модифицированном добавкой тетрамикса (полиоксипропилен гликоль). Бетон имеет прочность 20–30 МПа, огнеупорность 1540⁰С, термостойкость 50–100 циклов. На рис. 30

показана технологическая схема производства и нанесения жаростойкого бетона на модифицированной натрийсиликатной связке.

Жидкое стекло цистерной 1 доставляется на завод и выгружается в емкость хранения 2. Тетрамикс поставляется в бочках и подается в реактор 5, где смешивается, с водой и затем дозируется в смеситель 3, где тщательно перемешивается с жидким стеклом. Приготовленная связка поступает в емкость 6. Фракционированный шамот поступает на завод железнодорожным транспортом и хранится на складе, с которого подается в торкрет-пушку. Смешение модифицированного жидкого стекла с шамотом происходит в сопле торкрет-пушки, и под

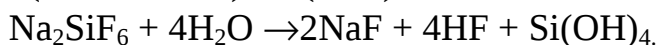
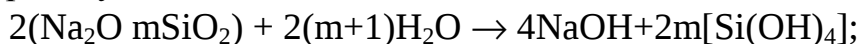


давлением 0,2–0,3 МПа бетон наносится на футеруемую поверхность.

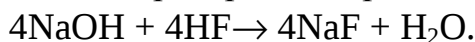
Рис. 30. Технологическая схема производства жаростойкого бетона: 1 – цистерна; 2 – емкость для хранения натрийсиликатной связки; 3 – смеситель; 4 – дозаторы; 5 – смеситель; 6 – емкость для хранения модифицированной натрийсиликатной связки; 7 – железнодорожный полувагон; 8 – бункер; 9 – ленточные конвейеры; 10 – промежуточный бункер; 11 – торкрет-пушка; 12 – сопло; 13 – футеруемая поверхность; 14 – насосы; 15 – погрузочный механизм

Твердение бетона происходит в воздушных условиях и завершается при выводке теплового агрегата в эксплуатацию. Набор прочности на начальном этапе достигается за счет твердения жидкостекольной связки. Жидкое стекло способно затвердевать без ускорителя. Однако этот процесс происходит чрезвычайно медленно из-за образования на поверхности непроницаемой пленки. При введении ускорителя (Na_2SiF_6 или феррохромового шлака), связывающего выделяющуюся при гидролизе силикатов щелочь, скорость процесса возрастает. Суммарный процесс можно разделить на следующие стадии:

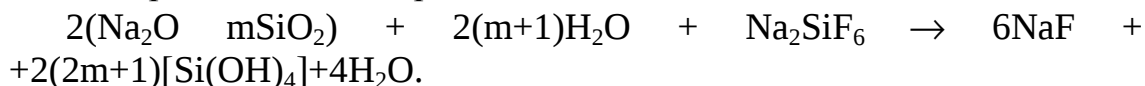
1. В присутствии воды метасиликат натрия подвергается гидролизу:



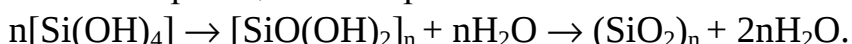
2. Продукты гидролиза взаимодействуют между собой с изменением pH среды по реакции



3. Образование геля кремнекислоты:



4. Полимеризация геля кремнекислоты:



При обычной температуре полимеризация геля кремнекислоты происходит медленно. При нагревании процесс полимеризации ускоряется.

Аналогично действуют на отверждение силикатных связок феррохромовый шлак, нефелиновый шлак и другие, содержащие γ - или β - C_2S , которые приводят к образованию геля $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Свойства затвердевшего геля зависят от концентрации исходных растворов жидкого стекла. Слабые растворы дают рыхлый гель, а концентрированные – более плотный и прочный.

В дальнейшем при температуре выше 600°C начинают протекать реакции взаимодействия образовавшихся продуктов с частицами наполнителя, что обусловит формирование конечной структуры.

По сравнению с обжиговыми штучными изделиями огнеупорные бетоны позволяют:

- сократить в 1,5–2 раза расход условного топлива вследствие исключения обжига и улучшения теплозащитных свойств огнеупорных футеровок;
- повысить производительность труда благодаря механизации бетонирования;
- сократить трудовые затраты более чем в 3 раза при ремонтах футеровок и продолжительность кладки футеровки более чем в 5 раз;
- повысить стойкость футеровки более чем на 30% вследствие уменьшения напряжений в кладке;
- повысить срок службы за счет отсутствия швов.

Достаточно широкое распространение получили также и жаростойкие бетоны на фосфатных связующих. В настоящее время

разработаны и успешно применяются различные материалы технического и строительного назначения. Они отличаются прежде всего высокой термостойкостью. Кроме того, они имеют достаточно высокую прочность, износостойкость и ряд других ценных технических свойств. Термостойкость их может превышать 100 циклов при попеременном нагревании до 1300°C и охлаждении на воздухе. Предел прочности при сжатии может достигать 240 МПа; износостойкость примерно в 10 раз лучше, чем у других огнеупорных материалов. Есть данные о получении огнеупорных материалов огнеупорностью свыше 1900°C .

Высокая термостойкость материалов на фосфатных связующих объясняется большой эластичностью связей $\text{P} - \text{O} - \text{P}$ – благодаря наличию в тетраэдре $[\text{PO}_4]^{3-}$, кроме σ -связей, $d\pi$ - $p\pi$ -связей. Фосфатные материалы имеют меньший коэффициент линейного термического расширения, чем керамические материалы близкого химического состава и структуры, более высокую химическую стойкость к расплавам шлаков сталей, цветных металлов, чем традиционные огнеупоры.

Достоинством жаростойких фосфатных материалов является их способность отверждаться при довольно низких температурах (до 600°C), поэтому их называют безобжиговыми.

К безобжиговым относят также и фосфатные композиционные материалы, которые отверждаются при нормальной температуре, называемые материалами «холодного отверждения».

Поскольку главным химическим процессом, инициирующим твердение вяжущих фосфатных систем, является кислотно-основное взаимодействие жидкой протонированной среды, т. е. кислого фосфатного связующего и твердых веществ основной природы, то условия отверждения вяжущих фосфатных систем можно заранее прогнозировать по критериям основности.

Показателем основности для индивидуальных оксидов является ионный потенциал, или работа выхода электрона; для веществ сложного химико-минералогического состава – степень ионности связи (i) элементов с кислородом.

Так, при значении ионного потенциала катиона оксида в пределах 5–10 или степени ионности связи сложного вещества менее 60 вяжущие вещества отверждаются только при нагревании; при значении ионного потенциала в пределах 2,5–5 и степени ионности связи 60–67 отверждение происходит при нормальной температуре;

при величине ионного потенциала катиона для оксида 2,5 и ионности связи элементов с кислородом веществ более 67 происходит автокаталитический процесс взаимодействия в вяжущей системе с выделением теплоты. Такой характер отверждения позволяет проводить его даже при отрицательной температуре (вплоть до 30⁰С).

Оценка оксидов и соединений, используемых в качестве порошковой части вяжущих систем, по указанным показателям позволяет отнести фосфатные вяжущие системы с наиболее распространенными оксидами SiO₂, TiO₂, AlO₂, CrO₃ и веществами сложного минералогического состава на их основе к отверждающимся при термообработке; с оксидами FeO, NiO, CuO, Fe₂O₃, CoO и веществами, содержащими оксиды Mg, Zn и др., к набирающим прочность при нормальной температуре, а с оксидами MgO, ZnO, CaO, SrO, BaO, PbO и веществами с преобладанием этих оксидов – к быстротвердеющим.

Для получения качественных жаростойких холоднотвердеющих фосфатных материалов с высокими техническими характеристиками важным является согласование скорости процесса химического взаимодействия порошковой части и связующего с интенсивностью процесса структурообразования. При его отсутствии вяжущие фосфатные системы не дают прочных структур. Реагирование компонентов в системе проходит бурно, с большим тепловыделением. Масса вспучивается с разрушением возникающей структуры.

Для снижения чрезмерной активности компонентов предлагаются различные приемы, в частности:

- охлаждение исходных компонентов и отвод теплоты из зоны реакции;
- пассивирование поверхности порошковой составляющей путем ее предварительного обжига при высокой температуре;
- физическое и химическое разбавление высокореакционного компонента;
- экранирование поверхности частиц ПАВ;
- опудривание неактивными веществами;
- повышение степени нейтрализации фосфорной кислоты при получении жидкого фосфатного связующего.

Завершение процесса холодного отверждения характеризуется формированием достаточно жестких и прочных структур и образованием химических соединений, стойких к воздействию влажной атмосферы и воды.

В табл. 49 приведены составы и свойства наиболее распространенных видов фосфатных бетонов.

Таблица 49

Составы и свойства жаростойких бетонов

Формованные и неформован- ные бетоны	Состав бетонной массы, %	Свойства							
		Темпе- ратура терми- ческой обработ- ки, °С	Разруша- ющее напряже- ние при сжатии, МН/м ²	Пори- стость, %	Средняя плот- ность, кг/м ³	Изменение линейных размеров после обжига, %	Огне- упор- ность, °С	Темпера- тура деформа- ции под нагрузкой, °С	Термо- стойкость (число теплосмен 1300°С - вода)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кварцевые бетоны	Кварцит или кварцевый песок (85%), алюмо- фосфатное связующее (15%)	500	23,8	18,0	1960	+9,8 при 1600°С	—	1640	10–15

Окончание таблицы 49

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Шамотные бетоны	Часовъярски й шамот (74%), часовъярска я глина (18%), Н ₃ РО ₄ (8%)	300	33,4	12,5	2200	–0,6 при 1300°С	1660	1410	40–50
Периклазовы е бетоны	Элетроплавл енный магнезит (80%), магни й-фосфатное связующее (20%)	110	60,0	22,0	—	–2,0 при 1500°С	—	—	15–30
Периклазо- глинозе- мистые бетоны	Электро- плавленный магнезит (70%), глинозем (30%), Н ₃ РО ₄ (10% сверх 100%)	120	81,7	13,0	—	+3 при 1600°С	—	—	20–40

Хромоглино-земистые бетоны	Хромоглино-земистый шлак (94%), H_3PO_4 (6%)	400	30,0	21,0	2,78	-0,2 при 1600 ⁰ С	1850	1470	20–40
Карбидо-кремниевые бетоны	Карбид кремния (94%), алюмо-фосфатное связующее (6%)	110 660	39,5 29,0	18,9 –	2,50 248	– –	– –	1460 –	–
Периклазовый торкрет-масс	Периклазовый порошок (96%), раствор полифосфата натрия (4%)	110	53,0	22,4	2,58	1,4 при 1600 ⁰ С	1800	1540	18–36

Огнеупорные материалы на фосфатных связующих применяются в литейной технологии (составы на АФС и АБФС); торкрет-массы для горячего ремонта высокотемпературных тепловых агрегатов – на ПФН, огнеупорные бетоны – на ОФК.

3.3.5. Кислотоупорные бетоны

Кислотоупорный бетон получают путем затворения водным раствором силиката натрия (жидким стеклом) смеси тонкомолотых кислотоупорных наполнителей и кремнефтористого натрия. Кислотоупорные материалы в зависимости от вида применяемого наполнителя подразделяют на кварцевые, маршалитовые, диабазовые, андезитовые и др. (табл. 50).

Твердение кислотоупорных изделий происходит только в теплой воздушно-сухой среде.

Таблица 50

Составы кислотоупорных бетонов

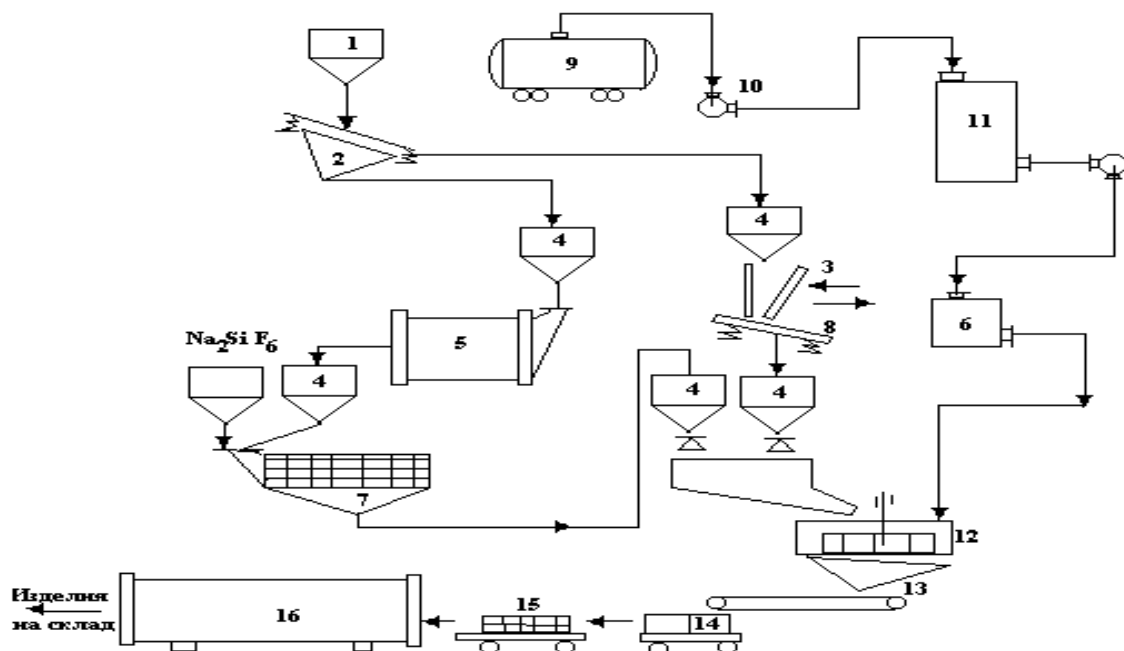
Наполнитель	Количество, мас.%			Характеристика жидкого стекла	
	Наполнитель	Na_2SiF_6	Кремнеземистый модуль	Плотность, г/см ³	Количество, % (от сухих материалов)
Измельченный диабаз или базальт	95	5	2,2	1,5	34

Измельченный кварцевый песок или кварцит	96	4	3,5	1,3	33
Пылевидный кварц (маршалит)	94	6	2,6	1,4	36

Сущность процесса твердения кислотоупорного цемента сводится в основном к взаимодействию кремнефтористого натрия и растворимого жидкого стекла по реакции $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow 6\text{NaF} + 3\text{Si}(\text{OH})_4$.

Гель кремниевой кислоты обволакивает зерна наполнителя, склеивает их, что и обуславливает процесс схватывания и твердения цемента. При заводском изготовлении кислотоупорных блоков технологическая схема состоит из следующих операций (рис. 31): подготовки кремнеземистого компонента (дробление, рассев на фракции, помол), подготовки кремнефтористого натрия, приготовления раствора жидкого стекла с модулем 2,6–3 и плотностью 1,4–1,5 г/см³, дозирования компонентов в бетоносмеситель принудительного действия, перемешивания компонентов и формования блоков, их выдержки, распалубки, укладки на вагонетки и, наконец, сушки в туннельной сушилке.

Изделия из кислотоупорного бетона устойчивы в большинстве органических и минеральных кислот (за исключением плавиковой и гексафторкремниевой). Кислотоустойчивость цемента повышается с ростом концентрации кислоты, так как в разбавленных кислотах и воде фторид натрия и свободный силикат натрия постепенно выщелачиваются и изделия разрушаются. Нестоек кислотоупорный цемент в щелочах. Начало схватывания кислотоупорного цемента, применяемого для изготовления замазок, должно наступить не ранее 40 мин, а для цемента, применяемого для бетонов, – не ранее 20 мин. Конец схватывания для этих цементов должен наступить не позднее 8 ч. Прочность при сжатии кислотоупорного цемента достигает 30–40



МПа; а при растяжении в возрасте 28 сут должна быть не менее 2 МПа.

Рис. 31. Технологическая схема производства кислотоупорных блоков: 1 – бункер андезитового щебня; 2 – грохот; 3 – щековая дробилка; 4 – бункера андезита различных фракций; 5 – трубная мельница; 6 – барабанная сушилка для кремнефтористого натрия; 7 – смеситель; 8 – виброгрохот; 9 – цистерна с жидким стеклом; 10 – насос; 11 – сборник хранения; 12 – бетоносмеситель принудительного действия; 13 – бетоноукладчик; 14 – виброплощадка с формами; 15 – выдержка изделий и погрузка на вагонетки; 16 – туннельная сушилка

Использование кислотоупорных бетонов и изделий вместо мелкоштучных керамических изделий увеличивает межремонтные периоды различных аппаратов, подвергающихся действию кислот при температурах до 95⁰С с 1–1,5 месяца до 1 года, кроме этого, упрощает технологию футеровочных работ, а стоимость их проведения снижается на 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в настоящем пособии технологии строительных материалов на основе вяжущих веществ отражают сегодняшний технический уровень предприятий Беларуси. Однако следует отметить, что в области подавляющего большинства рассмотренных технологий уже сейчас наметились достаточно четкие пути их совершенствования. Причем общим для всех направлений технического совершенствования является снижение энергоемкости производства и улучшение свойств строительных материалов.

Важнейшим, своего рода базовым материалом строительной индустрии по-прежнему остается портландцемент и его разновидности. Мировая техническая политика цементной технологии приобрела предельно четкие очертания: сухой способ производства цементного клинкера и получение на его основе добавочных (смешанных) цементов за счет введения в его состав до 80% самых разнообразных минеральных добавок как природного, так и техногенного происхождения. Ввиду ограниченных сырьевых ресурсов такого рода в нашей стране перспективной представляется ориентация на получение синтетических минеральных добавок. В частности, переработка огромных запасов накопившегося на Гомельском химическом заводе в отвалах фосфогипса (порядка 15–17 млн. т) путем низкотемпературного обжига в смеси с местными глинами может обеспечить замену импортного гипсового камня, части завозимого из других стран доменного гранулированного шлака и снизить расход клинкера, что в конечном итоге приведет к снижению энергозатрат на производство цемента.

В технологии известковых вяжущих наиболее актуальной задачей является перевод мокрого способа производства на сухой, а также расширение их ассортимента с обеспечением более жестких

требований по содержанию активного составляющего компонента и его реакционной способности, что обусловит более стабильную работу предприятий по выпуску автоклавных материалов.

Малый ассортимент строительных материалов, выпускаемых в Беларуси на основе гипсовых вяжущих, обусловлен отсутствием собственной сырьевой базы. Вовлечение фосфогипса для получения гипсовых вяжущих, в том числе высокопрочных, позволит существенно расширить виды строительных материалов, включая высокоэффективные теплоизоляционные.

Автоклавные материалы по-прежнему будут занимать значительное место среди других строительных материалов. К числу важнейших мер, направленных на техническое перевооружение, следует отнести: снижение объемной массы ячеистого бетона до 200–300 кг/м³ марки 35, внедрение мокрого помола кварцевого песка и сухого метода получения известково-песчаного вяжущего со специальными добавками. Кроме того, целесообразным является применение гидратной извести, а также прямое сжигание природного газа с помощью специального горелочного устройства непосредственно в автоклаве, что позволит снизить энергозатраты на самой энергоемкой операции – запаривании изделий.

Основной задачей в технологии бетонных и железобетонных изделий является повышение качества бетона путем модифицирования разнообразными химическими добавками, обеспечивающими лучшую его «технологичность», коррозионную устойчивость и в конечном итоге большую долговечность.

В технологии асбестоцементных изделий наиболее актуальной задачей является замена нежелательного с экологической точки зрения асбеста на другие, безвредные волокнистые наполнители – химические волокна, целлюлозу и др.; вторая задача – создание замкнутого цикла водопотребления, исключающего сброс хромосодержащей технологической воды.

Актуальным является дальнейшее расширение номенклатуры специальных видов вяжущих, которые получают на основе различных исходных неорганических веществ и материалов, а в перспективе и создание органоминеральных вяжущих систем, способных стать базой для получения новых композиционных материалов с самым разнообразным набором эксплуатационных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
2. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
3. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
4. Сулименко Л.М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе. – М.: Высшая школа, 2000. – 304 с.
5. Волженский Л.В., Буров Ю.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
6. Берней И.И., Колбасов В.М. Технология асбестоцементных изделий. – М.: Стройиздат, 1985. – 400 с.
7. Kurdowski W. Chemia Cementu. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa, 1991. – 480 с.
8. Тейлор Х. Теория цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
9. Хавкин Л.М. Технология силикатного кирпича. – М.: Стройиздат, 1982. – 384 с.
10. Сажнев Н.П., Гончарик В.Н., Гарнашевич Г.С. Производство ячеистобетонных изделий. – Минск: Стринко, 1999. – 284 с.
11. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 215 с.
12. Кузнецова Т.В., Сычев М.М., Осокин А.П., Корнеев В.И., Судакас Л.Г. Специальные цементы. – СПб., 1997. – 314 с.
13. Огнеупорные бетоны: Справочник/ С.Р. Замятин – М.: Металлургия, 1982. – 245 с.
14. Сычев М.М. Неорганические клеи. – М.: Химия, 1986. – 212 с.

15. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован Н.Л. Материалы на основе металлофосфатов. – М.: Химия, 1976. – 200 с.
16. Ахвердов И.Н. Теоретические основы бетоноведения. – М.: Высшая школа, 1991. – 188 с.
17. Рамачандран В., Фельдман Р., Водуэн Дж. Наука о бетоне. – М.: Стройиздат, 1986. – 280 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Общая характеристика вяжущих веществ.....	5
1.1. Классификация неорганических вяжущих веществ.....	5
1.2. Гипсовые вяжущие вещества.....	9
1.2.1. Свойства и твердение низкообжиговых гипсовых вяжущих.....	10
1.2.2. свойства и твердение высокообжиговых гипсовых вяжущих.....	12
1.3. Известковые вяжущие.....	14
1.3.1. Гидратация и твердение магнезиальной извести.....	16
1.3.2. Гидратация, схватывание и твердение строительной кальциевой извести	20
1.4. Виды портландцемента, их свойства и гидратация.....	33
1.4.1. Гидратация и твердение портландцемента общестроительного назначения.....	42
1.4.2. Формирование структуры цементного камня....	49
1.4.3. Быстротвердеющий и высокопрочный портландцемент.....	65
1.4.4. Сульфатостойкий портландцемент.....	71
1.4.5. Белый и цветные портландцементы.....	73
1.4.6. Тампонажные цементы.....	75
1.4.7. Гидрофобный и гидрофильный портландцементы.....	78
1.5. Характеристика и свойства смешанных цементов.....	81
1.5.1. Портландцемент с минеральными добавками...	81
1.5.2. Шлакопортландцемент.....	87

1.5.3. Гипсоцементнопуццолановое вяжущее.....	93
1.6. Характеристика и свойства специальных цементов.....	95
1.6.1. Глиноземистые цементы.....	95
1.6.2. Расширяющиеся и напрягающие цементы.....	100
1.7. Неорганические вяжущие вещества специального назначения.....	105
1.7.1. Растворимые и жидкие стекла.....	105
1.7.2. Алюмосиликатные связки.....	113
1.7.3. Фосфатные связующие.....	117
2. Коррозия цементного камня и бетона.....	122
2.1. Стойкость цементного камня в агрессивных средах.....	122
2.1.1. Физическая коррозия.....	124
2.1.2. Химическая коррозия.....	128
2.2. Меры борьбы с коррозией цементного камня и бетона..	135
3. Технология изделий на основе вяжущих веществ.....	139
3.1. Изделия на основе гипсовых вяжущих.....	139
3.2. Технология строительных материалов на основе известковых вяжущих.....	142
3.2.1. Виды изделий автоклавного твердения.....	142
3.2.2. Сырьевые материалы.....	144
3.2.3. Технология силикатного кирпича.....	148
3.2.4. Технология изделий из плотного силикатного бетона.....	160
3.2.5. Технология получения изделий из ячеистых бетонов.....	164
3.3. Технология строительных материалов на основе портландцемента.....	179
3.3.1. Строительные растворы и сухие смеси.....	179
3.3.2. Бетон и железобетон.....	181
3.3.3. Асбестоцементные изделия.....	185
3.3.4. Огнеупорные бетоны.....	198
3.3.5. Кислотоупорные бетоны.....	207
Заключение.....	210
Литература.....	212

Учебное издание
Кузьменков Михаил Иванович
Куницкая Татьяна Сергеевна

**ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ
ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**
Учебное пособие

Редактор *М.Ф. Мурашко*
Корректор *Н.В.Гвасалия*
Верстка *Аляева О.С.*

Подписано в печать 06. 2003 Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 15,2. Усл. кр.-отт. 15,2. Уч.-изд. л. 13,2.
Тираж 150 экз. Заказ

Налоговая льгота – Общегосударственный классификатор Республики
Беларусь ОКРБ 007-98, ч.1; код 22.11.20.600.

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.2003. 220050. Минск, Свердлова, 13а

Отпечатано на ризографе Белорусского государственного
технологического университета.
220050. Минск, Свердлова, 13.